



**OBTENCIÓN DE CARBÓN ACTIVADO A PARTIR DE  
CÁSCARA DE PIÑÓN (PINUS PATULA) Y EVALUACIÓN  
EN LA REMOCIÓN DE CROMO (VI) EN SOLUCIÓN  
ACUOSA.**

**ALDAIR TOVAR ZAPATA**

**UNIVERSIDAD DE PAMPLONA  
FACULTAD DE INGENIERÍAS Y ARQUITECTURA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA  
PAMPLONA, COLOMBIA  
JUNIO 2018**

**OBTENCIÓN DE CARBÓN ACTIVADO A PARTIR DE  
CÁSCARA DE PIÑÓN (PINUS PATULA) Y EVALUACIÓN  
EN LA REMOCIÓN DE CROMO (VI) EN SOLUCIÓN  
ACUOSA.**

**ALDAIR TOVAR ZAPATA**

Proyecto presentado como requisito parcial para optar por  
el título de:

**Ingeniero Químico**

Directora:

Dra. Jacqueline Corredor Acuña

**UNIVERSIDAD DE PAMPLONA  
FACULTAD DE INGENIERÍAS Y ARQUITECTURA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA  
PAMPLONA, COLOMBIA  
JUNIO 2018**

## **AGRADECIMIENTOS.**

Agradezco en primera instancia a Dios por no dejar que abandone mis sueños, por darme fuerzas y aliento para seguir adelante.

A mi familia por darme ese apoyo emocional y económico, y estar pendiente de todo el proceso que se ha realizado.

A todos aquellos docentes que a través de todo este proceso de formación académicas, que desde mis primeras hasta las últimas asignaturas de pregrado supieron aportar todo ese conocimiento.

Agradezco a mi directora de tesis la Dra Jacqueline Corredor por su disponibilidad, comprensión y apoyo incondicional para que este proyecto fuese ejecutado de la mejor manera posible.

A mis compañeros y amigos quienes siempre estuvieron allí en las buenas y en las malas, y no dejarme desfallecer en los momentos más difíciles.

Y por último pero no menos importante agradezco a los auxiliares y docentes de los laboratorios de bioquímica, que quienes ajenos al proyecto fueron de gran ayuda brindándome un pequeño espacio con el fin de culminar dicha investigación.

## RESUMEN.

Se obtuvieron carbones activados (CAs) a partir de la cascara del piñón, por activación química con  $H_3PO_4$ ; dos muestras, una original sintetizada de carbón activado (CASCN), y otra funcionalizada con celulosa (CACCN) se caracterizaron estudiando el comportamiento de ácido-base, teniendo una diferencia de 2,056 meq/g y 1,953 meq/g respectivamente, lo que demostró la presencia más sitios ácidos que básicos. El anterior resultado se comprobó con el punto (pH) de carga cero ( $pH_{PCC}$ ) que dio un valor aproximado de 2,5 para ambos casos. Se evaluaron, los dos adsorbentes en dos concentraciones de Cr, 100 ppm y 250 ppm en pH ácido (1) y pH básico (8). Los datos experimentales para determinar el área superficial se ajustaron a varios modelos de isoterma, siendo la de Freundlich la que mejor se ajustó; se determinaron áreas de 955 y 1485  $m^2/g$ , respectivamente. Finalmente se obtuvo una mayor remoción del 89,89 % para CACCN, en solución de pH 1 y concentración de Cr de 100 mg/L.

Palabras claves: adsorción, carbón activado, isoterma, metal pesado, pinus patula.

## **ABSTRACT.**

Activated carbons (CAs) were obtained from the pinion shell, by chemical activation with  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; Two samples, an original synthesized activated carbon (CASCN), and another functionalized with cellulose (CACCN) were characterized by studying the behavior of acid-base, having a difference of 2.056 meq/g and 1.953 meq/g respectively, which showed the presence more acid than basic sites. The previous result was checked with the point (pH) of zero load ( $\text{pH}_{\text{PCC}}$ ) that gave an approximate value of 2.5 for both cases. The two adsorbents were evaluated in two concentrations of Cr, 100 ppm and 250 ppm in acid pH (1) and basic pH (8). The experimental data to determine the surface area were adjusted to several models of isotherms, with Freundlich being the one that was best adjusted; areas of 955 and 1485  $\text{m}^2/\text{g}$ , respectively, were determined. Finally, a greater removal of 89.89% was obtained for CACCN, in solution of pH 1 and Cr concentration of 100 mg/L.

Key words: adsorption, activated carbon, isotherm, heavy metal, pinus patula.

Contenido	pag
Agradecimientos	III
Resumen	IV
Índice de tablas	VIII
Índice de figuras	IX
1. INTRODUCCIÓN.....	X
2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y JUSTIFICACIÓN.....	XII
3. OBJETIVOS. ....	XIII
3.1 OBJETIVO GENERAL.....	XIII
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS. ....	XIII
4. MARCO TEÓRICO .....	XIV
4.1 PINO (PINUS PÁTULA). ....	XIV
4.1.1 CARACTERÍSTICAS DE LA CASCARA DEL PIÑÓN.....	XIV
4.2 CARBÓN ACTIVADO (CA).....	XV
4.2.1 PROPIEDADES .....	XV
4.2.2 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS.....	XVI
4.2.2.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA .....	XVI
4.2.2.2 ESTRUCTURA FÍSICA. ....	XVI
4.2.2 MATERIAS PRIMAS PARA LA OBTENCIÓN DE CA.....	XVII
4.2.3 PROCESO DE ACTIVACIÓN .....	XVII
4.2.3.1 PROCESO FÍSICO. ....	XVII
4.2.3.2 PROCESO QUÍMICO.....	XVIII
4.2.4 APLICACIONES DEL CA.....	XX
4.3 ADSORCIÓN.....	XX
4.3.1 ADSORCIÓN POR INTERCAMBIO. ....	XX
4.3.2 ADSORCIÓN POR FUERZAS DE VAN DER WAALS.....	XXI
4.3.3 ADSORCIÓN QUÍMICA.....	XXII
4.4 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.....	XXIII
4.4.1 ISOTERMA DE LANGMUIR. ....	XXIV
4.4.2 ISOTERMA DE FREUNDLICH. ....	XXV
4.4.3 ISOTERMA DE TEMKIN.....	XXVI
4.5 METALES PESADOS .....	XXVII
4.5.1 CROMO.....	XXVII
5. MATERIALES Y METODOLOGÍA. ....	XXVIII
5.1 MATERIALES.....	XXVIII
5.2 METODOLOGÍA. ....	XXVIII
5.2.1 PRETRATAMIENTO DE LA MUESTRA.....	XXVIII
5.2.2 SÍNTESIS DEL CA. ....	XXVIII
5.2.2.1 CA SIN CELULOSA NATIVA (CASCN) .....	XXVIII
5.2.2.2 CA DOPADO CON CN (CACCN) .....	XXIX
5.2.3 ESTUDIO DE ISOTERMA: DETERMINACIÓN DEL ÁREA SUPERFICIAL.....	XXIX
5.2.3 DETERMINACIÓN DE PUNTOS ÁCIDOS Y BÁSICOS .....	XXIX
5.2.4 DETERMINACIÓN DEL PH EN EL PUNTO DE CARGA CERO (PH <sub>PCC</sub> ).....	XXIX

5.2.5. ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	XXX
5.2.6. ESTIMACIÓN DEL TIEMPO DE CONTACTO.....	XXX
5.2.7 ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA VISIBLE.....	XXX
5.2.8 CAPACIDAD Y PORCENTAJE DE ADSORCIÓN.....	XXX
6. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	XXXI
6.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CAS.....	XXXI
6.2 CAPACIDAD Y PORCENTAJE DE ADSORCIÓN.....	XXXVIII
7. CONCLUSIONES.....	XLIV

<b>Tabla 1: Algunos estudios realizados con CA en la remoción de Cr VI.....</b>	<b>11</b>
<b>Tabla 2. Composición química de la cáscara del piñón.....</b>	<b>14</b>
<b>Tabla 3. Definición de los diferentes tipos de isothermas mostradas en la figura 10.....</b>	<b>24</b>
<b>Tabla 4: Distribución de las concentraciones.....</b>	<b>29</b>
<b>Tabla 5: Datos obtenidos para la determinación de sitios ácidos y básicos del CASCN.....</b>	<b>32</b>
<b>Tabla 6: Datos obtenidos para la determinación de sitios ácidos y básicos del CACCN.....</b>	<b>33</b>
<b>Tabla 7: Datos para la determinación del pH en el punto de carga cero... </b>	<b>34</b>
<b>Tabla 8: Resumen de la caracterización química superficial de los CAs..</b>	<b>35</b>
<b>Tabla 9: Datos obtenidos al graficas cada una de las isothermas.....</b>	<b>37</b>
<b>Tabla 10: Área superficial de los materiales.....</b>	<b>39</b>
<b>Tabla 11: Datos de la curva de calibración.....</b>	<b>40</b>
<b>Tabla 12: Datos reales de la concentración inicial.....</b>	<b>40</b>
<b>Tabla 13: Datos de la absorbancia del CASCN después de la remoción..</b>	<b>40</b>
<b>Tabla 14: Datos del % de remoción del CASCN.....</b>	<b>40</b>
<b>Tabla 15: Datos de la capacidad de adsorción del CASCN en el tiempo t.41</b>	
<b>Tabla 16: Datos de la absorbancia del CACCN después de la remoción..</b>	<b>42</b>
<b>Tabla 17: Datos del % de remoción del CACCN.....</b>	<b>42</b>
<b>Tabla 18: Datos de la capacidad de adsorción del CACCN en el tiempo t.42</b>	



**Índice de figuras****Pag.**

<b>Figura 1. Fruto del pino (<i>Pinus Pátula</i>).....</b>	<b>14</b>
<b>Figura 2: Estructura del carbón activado.....</b>	<b>15</b>
<b>Figura 3: CA Granular.....</b>	<b>15</b>
<b>Figura 4: CA Polvo.....</b>	<b>15</b>
<b>Figura 5: CA Pellets.....</b>	<b>15</b>
<b>Figura 6: Estructura física.....</b>	<b>17</b>
<b>Figura 7: Adsorción por intercambio.....</b>	<b>21</b>
<b>Figura 8: Fuerzas de Van der Waals.....</b>	<b>22</b>
<b>Figura 9: Adsorción química.....</b>	<b>23</b>
<b>Figura 10: Clasificación de las isotermas según la IUPAC.....</b>	<b>23</b>
<b>Figura 11: Comportamiento de algunas isotermas.....</b>	<b>25</b>
<b>Figura 12: Comportamiento lineal de la isoterma de Freundlich.....</b>	<b>26</b>
<b>Figura 13: (a) hojas del piñón, (b) material triturado (precursor). ....</b>	<b>28</b>
<b>Figura 14: Curva de titulación para la determinación de sitios ácidos (A y C) y básicos (B y D) de los CAs. ....</b>	<b>34</b>
<b>Figura 15: Comportamiento del <math>pH_{PCC}</math> en los CAs.....</b>	<b>35</b>
<b>Figura 16: Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier del CASCN, CACCN y precursor.....</b>	<b>36</b>
<b>Figura 17: Isotermas de adsorción del CACCN, CASCN y el precursor... </b>	<b>37</b>
<b>Figura 18: Curva de calibración.....</b>	<b>40</b>
<b>Figura 19: Comportamiento del porcentaje de remoción del CASCN en las soluciones trabajadas.....</b>	<b>41</b>
<b>Figura 20: Comportamiento del porcentaje de remoción del CASCN en las soluciones trabajadas.....</b>	<b>43</b>

# 1. INTRODUCCIÓN

La primera aplicación industrial del CA tuvo lugar en 1794, en Inglaterra, utilizándose como agente decolorante en la industria del azúcar. En 1854 tiene lugar la primera aplicación a gran escala del CA en fase gas, cuando el alcalde de Londres ordena instalar filtros de carbón vegetal en los sistemas de ventilación de las cloacas. En 1872 aparecen las primeras máscaras con filtros de carbón activo utilizadas en la industria química para evitar la inhalación de vapores de mercurio (Fombuena & Valentín, 2010; Luna, González, Gordon, & Martín, 2007).

Solo hasta 1881 el término adsorción fue utilizado por Kayser para describir como los carbonizados atrapaban los gases. Hace unos años, R. Von Ostrejko, considerado el inventor del CA desarrolla varios métodos para producir CA tal y como se conoce en nuestros días, más allá de simples carbonizados de materiales orgánicos o del carbón vegetal (Fombuena & Valentín, 2010; Luna et al., 2007).

Desde los años 30 se usó para eliminar el sabor y olor del agua, y desde entonces hasta nuestros días el CA se ha utilizado de manera extensiva en muchas industrias, para eliminar o recuperar compuestos orgánicos como tintes o disolventes de las aguas o purificar el aire, así como en las plantas potabilizadoras, donde se usan los lechos de CA para la depuración del agua de suministro urbano (Fombuena & Valentín, 2010).

Por eso muchos autores han demostrado la eficiencia que tienen estas tecnologías de tratamiento para la eliminación de Cr (VI) en aguas, entre las cuales están: el humedal construido (98,3%) (Yadav, Kumar, Sreekrishnan, Satya, & Bishnoi, 2010), el intercambio iónico (95%) (Bachmann, Wiemken, Tengkiat, & Wilichowski, 2010; Edebali & Pehlivan, 2010; Yang, Yu, & Qiu, 2014), la separación de membrana (98%) (Ren et al., 2010), la ultrafiltración (98%) (Ghosh & Bhattacharya, 2006), el método biológico (90%) (Sahinkaya, Altun, Bektas, & Komnitsas, 2012), y la adsorción (Deveci & Kar, 2013; Hokkanen, Repo, & Sillanpää, 2013; Jiang et al., 2013; Nezamzadeh-Ejhieh & Shahanshahi, 2013; Suksabye & Thiravetyan, 2012), etc. Estas tecnologías tienen mayor porcentaje de remoción que los adsorbentes (como el CA), pero los altos costos químicos y operativos hacen que la mayoría de estos métodos sean inconvenientes y difíciles de implementar, algunos autores han demostrado que es un método rentable, fácil de operar y versátil con diferentes condiciones de efluentes (Sakulthaew, Chokeyaroenrat, Poapolathep, Satapanajaru, & Poapolathep, 2017).

## ***La tecnología de adsorción***

Debido a la alta contaminación del agua y del aire en estos últimos años se ha aumentado de forma considerable la investigación de nuevas técnicas sostenibles para el tratamiento de aguas, calidad del aire, vertidos industriales y residuos agrícolas. Una de las grandes opciones para obtener nuevos biomateriales son los recursos renovables, por eso se ha considerado el CA ya

que es un producto carnosos que presenta un área superficial muy alta y un elevado grado de porosidad. Dichas propiedades se pueden obtener de forma artificial, a través de un proceso de carbonización. Estas características únicas hacen que los CAs sean muy versátiles, y se puedan utilizar como adsorbentes, catalizadores, soporte de catalizadores y otras múltiples aplicaciones.

Aunque se ha empleado una amplia gama de técnicas para la eliminación de Cr (VI) en fase acuosa, varios autores han demostrado que la adsorción con CA es una técnica eficiente debido a la sencillez del proceso y al potencial de reutilización del adsorbente (Acharya, Sahu, Sahoo, Mohanty, & Meikap, 2009; Yue, Bender, Wang, & Economy, 2009; Zhao et al., 2005). En la Tabla 1 se enlistan ejemplos de algunos CAs proveniente de diferentes materiales:

**Tabla 1:** Algunos estudios realizados con CA en la remoción de Cr VI [Autor].

Material utilizado	Capacidad de adsorción ( $q_e$ )	% De Remoción	Ref.
CA de madera de tamarindo	28,019 mg/g	99	(Acharya et al., 2009).
CA de semilla de longan	35,02 mg/g	63	(Yang, Yu, & Chen, 2015).
CA de cáscara de fruta de Aegle Marmelos	43,53 mg/g	82,3	(Gottipati & Mishra, 2016).
Desecho de la industria de fertilizante	15,24 mg/g	82	(Gupta, Rastogi, & Nayak, 2010).
CA en polvo de semilla de Peganum harmala	68,49 mg/g	97	(Fazlzadeh, Khosravi, & Zarei, 2017)
CA con cáscara de gambas	100 mg/g	98	(Arulkumar, Thirumalai, Sathishkumar, & Palvannan, 2012)
CA preparado del núcleo de mango	7,8 mg/g	80	(Rai et al., 2016)

Estos materiales hoy en día son precursores económicos, eficaces, renovables y localmente disponibles. Por eso, se desea utilizar un material lignocelulósico como lo es la cáscara del piñón (*Pinus Patula*), el que se encuentra como desecho en el municipio de Pamplona. El procedimiento para obtener el CA consiste en hacer un pretratamiento de lavado, secado y molienda, seguido de la impregnación con  $H_3PO_4$  y calcinación final. El CA puede ser reutilizable lo que disminuye los costos a diferencia de otros métodos. Los CA poseen un área de 1200 -1500  $m^2/g$  a diferencia de los carbones activados comerciales los cuales van de 500-1500  $m^2/g$ .

## **2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y JUSTIFICACIÓN.**

Actualmente, la legislación colombiana a través del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible (MADS) y la Secretaria Distrital de Ambiente de Bogotá (SDAB) estipulan el límite permisible para el Cr (VI) en aguas residuales industriales en concentración de 0,1 mg/L ("MADS," Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible; "SDAB," 2010); la OMS y la Agencia de Protección Ambiental de los E.E.U.U (USEPA) enlista al Cr (VI) como un contaminante prioritario, que posee propiedades mutagénicas y carcinógeno; y han establecido la concentración máxima permisible de Cr de 0,05 mg/L para aguas potables (Nguyen & Yue, 2013; Sakulthaew et al., 2017; Wu et al., 2013), factor que no se está verificando ya que algunos estudios reportan cantidades superiores a las permitidas, ejemplo de esto es la investigación que se realizó por *Quijano et al* en la empresa (CTC), en la que determinaron que las aguas residuales provenientes de dicha empresa inducen mutagenicidad, la que se atribuyó principalmente a los metales Hg y Cr. A través de análisis de varianza a una vía, demostraron que los compuestos presentes en las aguas residuales de la CTC produjeron mutagenicidad en las cepas de *Salmonella typhimurium* TA98 por pérdida o ganancia de las bases nitrogenadas Citosina y Guanina. Por lo descrito, los autores afirmaron que la enfermedad del cáncer es producida por múltiples factores, entre éstos la exposición a compuestos inherentes a la industria de curtiembres, podría constituir un riesgo en la aparición de dicha enfermedad (Parra, Castillo, & Gélvez, 2015). Hasta el momento, los efluentes de la CTC provenientes del lavado y procesamiento no tienen un tratamiento eficaz, ni la empresa posee un plan de contingencia de los vertimientos de cromo (VI).

En la actualidad se han venido trabajando con múltiples aplicaciones en la remoción de cromo (VI) (el humedal construido (98,3%) (Yadav et al., 2010), el intercambio iónico (95%) (Bachmann et al., 2010; Edebali & Pehlivan, 2010; Yang et al., 2014), la separación de membrana (98%) (Ren et al., 2010), la ultrafiltración (98%) (Ghosh & Bhattacharya, 2006), el método biológico (90%) (Sahinkaya et al., 2012), y la adsorción (Deveci & Kar, 2013; Hokkanen et al., 2013; Jiang et al., 2013; Nezamzadeh-Ejhieh & Shahanshahi, 2013; Suksabye & Thiravetyan, 2012), etc.), de los cuales podemos destacar a los adsorbentes provenientes de materiales lignocelulósicos de los cuales podemos decir que son fáciles de obtener, no generan ningún costo adicional y con base a estudios previos comprobaron un porcentaje alto de adsorción (>60 %).

Con lo expuesto anteriormente y atendiendo a la situación planteada, este proyecto se propone la elaboración de un adsorbente denominado CA en polvo, con el cual se busca reducir los niveles o eliminar el Cr VI por adsorción de éste en el CA; porque ofrece un área superficial grande (interviniendo en está las fuerzas de Van der Waals), lo que favorece mayor adsorción del metal. Los CAs se producirán a partir de la cáscara de piñón (*Pinus Pátula*), este fruto se presenta como desecho en el municipio de Pamplona, y proporciona alto contenido de material lignocelulósico por tanto, brinda mayor fuente de carbono. El poder adsorbente de éste se examinará en una solución acuosa preparada con  $K_2Cr_2O_7$ , comprobando así su capacidad y porcentaje de remoción del ion Cr VI.

### **3. OBJETIVOS.**

#### **3.1 Objetivo General.**

- Obtener carbones activados a partir de cascara de piñón (Pinus Pátula) y evaluarlos en la remoción de Cromo (VI) en solución acuosa.

#### **3.2 Objetivos Específicos.**

- ✓ Obtener carbones activados a partir de la cáscara de piñón.
- ✓ Caracterizar los carbones activados.
- ✓ Determinar la capacidad y el porcentaje de adsorción de los carbones activados en solución acuosa.

## 4. MARCO TEÓRICO

### 4.1 Pino (*Pinus Pátula*).

Árbol de porte mediano a grande, que en ejemplares viejos puede alcanzar alturas de hasta 40 m y 120 cm de diámetro. El tronco es recto, cilíndrico en un comienzo y bastante cónico en casi toda su longitud. Su fruto (piñón) son conos en forma ovoide a cónico, duros, puntiagudos, asimétricos, curvados en el extremo, persistentes en el árbol, de 4,0 a 12,0 cm de largo por 2,5 a 5,0 cm de diámetro, dispuestos en pedúnculos cortos hasta de 1,5 cm y, frecuentemente agrupados de tres a siete; los conos son solitarios si se presentan en las ramas gruesas o sobre el tronco. Las escamas o cáscaras que recubren los frutos son redondeadas, con espinas deciduas, gruesas, de 2,0 cm de largo por 1,0 cm de ancho y se abren periódicamente (Jaime et al.), en la figura 1 se ilustra el fruto (piñón) descrito anteriormente.



Figura 1. Fruto del pino (*Pinus Pátula*) [Autor].

#### 4.1.1 Características de la cascara del piñón

En la tabla 2 se enlista la composición química de la cáscara proveniente del piñón, fruto del *Pinus Pátula*. El fruto puede pesar de 36 a 50 g (Jaime et al.).

**Tabla 2.** Composición química de la cáscara del piñón (Cagnon, Py, Guillot, Stoeckli, & Chambat, 2009; da Silva Lacerda et al., 2015).

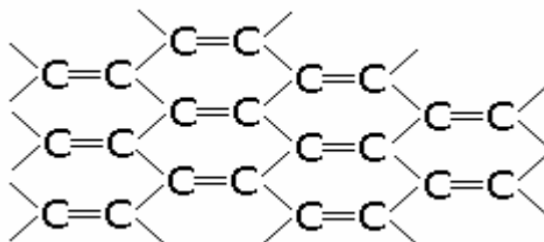
<b>Constituyente</b>	<b>Contenido (%)</b>	<b>Ultimate analysis (%wt)</b>				<b>Cenizas (%wt)</b>
		C	H	S	O+N	
Holocelulosa (Hemicelulosa+Celulosa)	45-65	C	H	S	O+N	
Hemicelulosa	15-30	46,3	5,74	0,04	44,7	3,22
Celulosa	28-35	43,1	5,9	0,00	51,0	0,0
Lignina	30-50	60,0	5,80	0,06	32,5	1,64
Cenizas	5-10					

El uso de este material para ser fuente de obtención de carbón activado radica en la cantidad de celulosa, hemicelulosa y lignina que posee la materia prima, ya que afectan incrementando la porosidad de un carbón activado y por tanto, aumentando su área superficial ( $m^2/g$  de carbón activado) (Cagnon et al., 2009).

## 4.2 Carbón Activado (CA).

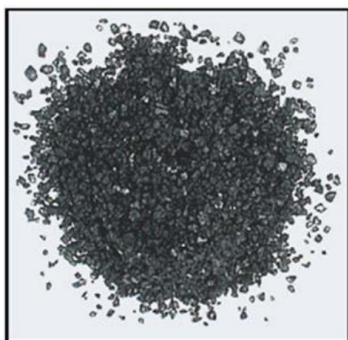
El nombre de CA se le da a una serie de carbones porosos preparados artificialmente, a través de un proceso de carbonización, para que exhiban un elevado grado de porosidad y una alta superficie interna (Fombuena & Valentín, 2010; Luna et al., 2007).

La diferencia fundamental entre uno y otro tipo de carbón radica en la estructura, o arreglo de sus átomos. En el caso del CA, éstos se encuentran combinados en forma de placas graníticas, que pueden representarse de acuerdo a la figura 2 (Fombuena & Valentín, 2010).



**Figura 2:** Estructura del carbón activado (Fombuena & Valentín, 2010).

Se puede observar que las placas están separadas y tienen distintas orientaciones, por lo que existen espacios entre ellas, a los que se les denominan poros, que brindan al CA su principal característica: una gran área superficial, pudiendo alcanzar áreas de 1200 -1500 m<sup>2</sup>/g; y por lo tanto, una alta capacidad adsorbente. El área de la mayoría de los CAs comerciales está entre 500–1500 m<sup>2</sup>/g (Fombuena & Valentín, 2010). Podemos clasificar el CA de acuerdo a su presentación granulométrica en: Granular, polvo y pellets (ver las figuras 3, 4 y 5 respectivamente). Siendo el carbón activado en polvo el de mayor área superficial.



**Figura 3:** CA Granular (Acuamanus, 2016)



**Figura 4:** CA Polvo (Fombuena & Valentín, 2010)



**Figura 5:** CA Pellets (jlr, 2016)

### 4.2.1 Propiedades

Las aplicaciones que se basan en CA, tienen dos las características fundamentales que nos permiten seleccionarlo como adsorbente estas son: elevada capacidad de eliminación de sustancias y baja selectividad de retención.

La elevada capacidad de eliminación de sustancias se debe a la alta superficie interna que posee, si bien porosidad y distribución de tamaño de poros juegan un papel importante. En general, los micro poros le confieren la elevada superficie y capacidad de retención, mientras que los meso poros y macro poros son necesarios para retener moléculas de gran tamaño, como pueden ser colorantes o coloides, y favorecer el acceso y la rápida difusión de las moléculas a la superficie interna del sólido (Fombuena & Valentín, 2010).

Las propiedades adsorbentes de un carbón activado no dependen únicamente de la superficie y la porosidad. En particular, las sustancias polares se retienen débilmente sobre la superficie (apolar) del carbón. En estos casos, la fijación al carbono de "heteroátomos", principalmente oxígeno e hidrógeno, forma estructuras o grupos funcionales tipo ácido carboxílico, lactosas, carbonilo, etc., que elevan la afinidad de las sustancias polares por la superficie del adsorbente y pueden imprimir un carácter ácido-base al carbón (Ramos, 2017).

#### **4.2.2 Características físico-químicas.**

##### **4.2.2.1 Composición química**

El término carbón activo designa un amplio espectro de materiales que se diferencian fundamentalmente en su estructura interna (distinción de poros y superficie específica) y en su granulometría.

Desde el punto de vista de la composición química, el carbón activo es carbón prácticamente puro (esta pureza depende el porcentaje de cenizas presentes, a menor porcentaje mayor pureza). El que posee la propiedad de adsorber, que consiste en un fenómeno fisicoquímico en el que un sólido llamado adsorbente atrapa en sus paredes a cierto tipo de moléculas, llamadas adsorbato y que están contenidas en un líquido o gas.

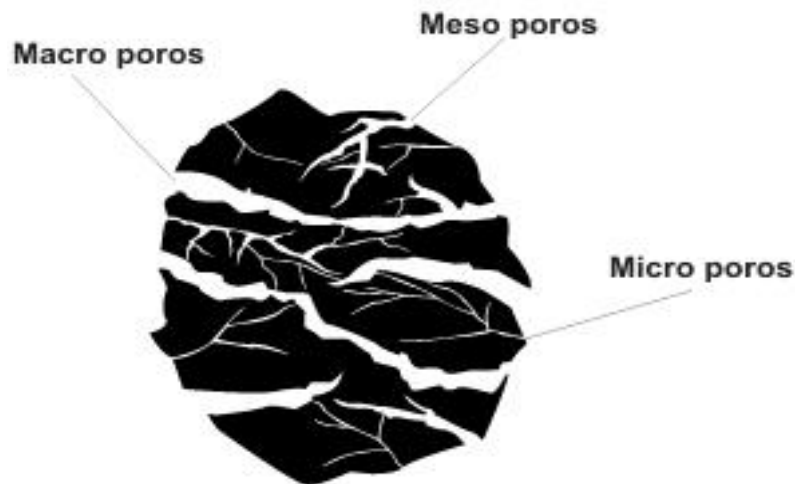
La composición química del carbón activo es aproximadamente un 75-80% en carbono, 5-10% en cenizas, 9-19% materia volátil y 1% en contenido de humedad (Montes).

Las cenizas no solo pueden afectar la adsorción de más moléculas orgánicas, sino también la quimisorción de oxígeno y la distribución del tamaño de poro del carbón activado. Las cenizas están constituidas por elementos no volátiles, como Sodio (Na), Potasio (K), Calcio (Ca), Magnesio (Mg), Azufre (S), Hierro (Fe), Silicio (Si), Aluminio (Al) y Fósforo (P); con lavados ácidos es posible extraer hasta el 90% de estos (Fombuena & Valentín, 2010).

##### **4.2.2.2 Estructura física.**

El carbón activo posee una estructura microcristalina que recuerda en cierta medida a la del grafito. Esta estructura que presenta el carbón activo da lugar normalmente a una distribución de tamaño de poro bien determinada. Así, se pueden distinguir tres tipos de poros según su radio: macro poros ( $r > 25$  nm), meso poros ( $25 > r > 1$  nm) y micro poros ( $r < 1$  nm) (Fombuena & Valentín, 2010).





**Figura 6:** Estructura física ("Filtración,")

#### **4.2.2 Materias primas para la obtención de CA**

En teoría, podría activarse cualquier partícula de carbón. No obstante, si el carbón está muy ordenado (como es el caso del diamante o el grafito), es difícil eliminar algunos átomos de carbón para generar poros. Una manera de clasificar carbones, se basa en el grado de "coquización" u ordenamiento de sus átomos de carbón. Mientras menos ordenados, el carbón es menos duro y puede activarse con mayor facilidad. Las materias primas más utilizadas para fabricar carbón activado son: maderas poco duras (como la de pino), carbones minerales (ligníticos, bituminosos y de antracita) y cascara o huesos de vegetales (concha de coco, hueso de aceituna o de durazno, cáscara de nuez).

Los carbones activados fabricados a partir de maderas poco duras, forman poros de diámetro grande, y son particularmente adecuados para decolorar líquidos. Los que se fabrican a partir de carbones minerales, tienden a formar una amplia gama de poros; suelen ser más adecuadas para aplicaciones en las que los compuestos que buscan retenerse son de distintos tamaños moleculares. Los que parten de cáscaras o huesos duros; forman poros pequeños, y se aplican en el tratamiento de gases o en la potabilización de aguas que provienen de pozos ("Carbón Activado," 2017).

Y se pueden activar por descomposición térmica (proceso físico) en una oxidación a alta temperatura o un proceso de reacción de deshidratación química (proceso químico) a temperaturas más bajas para convertirse en CA.

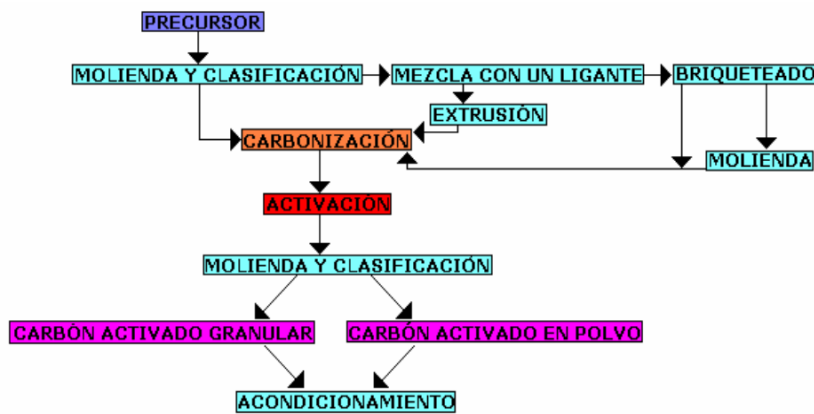
#### **4.2.3 Proceso de Activación**

Habitualmente, en la preparación de CA es un proceso que consiste en dos etapas las cuales implican la activación seguidamente de la carbonización. La activación puede realizarse de dos maneras, por activación física y química.

##### **4.2.3.1 Proceso físico.**

El proceso se inicia con la etapa de carbonización, de modo que se logre la deshidratación y la desvolatilización de forma controlada, obteniéndose un carbonizado con elevado por ciento en carbono fijo y una estructura porosa inicial. Durante la carbonización los elementos no carbonosos, como el

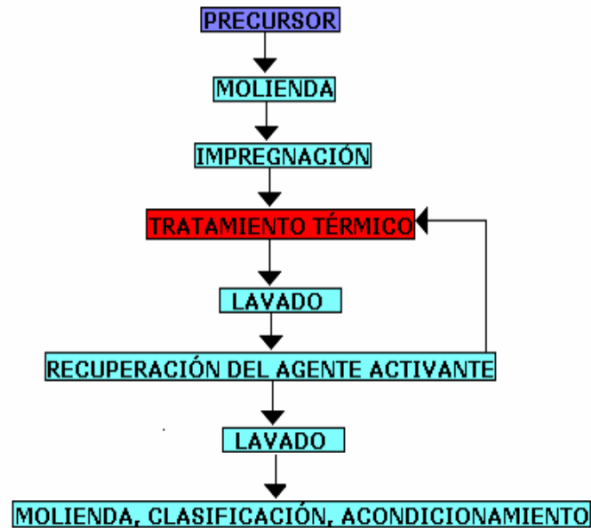
hidrógeno y oxígeno, presentes en la materia prima, son eliminados en parte por la pirolisis del material y los átomos de carbono se organizan en estructuras micro cristalinas conocidas como "cristalitas gráficas elementales". Entre estos micro cristales hay espacios libres, debido a que su ordenamiento es irregular. Estos espacios o intersticios son bloqueados por carbono amorfo, alquitranes y otros residuos de la descomposición pirolítica del material celulósico. Como resultado de ello los carbones producto de la carbonización sólo presentan una pequeña capacidad de absorción aumentándose esta capacidad a través del proceso de activación. La activación se realiza en una segunda etapa a temperaturas entre 800 y 1100 °C en presencia de un oxidante como agente activante que puede ser CO<sub>2</sub> y vapor de agua. Es característico en este método (diagrama 1) un bajo rendimiento en la etapa de activación (30%) (Fombuena & Valentín, 2010).



**Diagrama 1:** Proceso físico (Fombuena & Valentín, 2010)

#### 4.2.3.2 Proceso Químico.

Este proceso (Diagrama 2) se desarrolla en una sola etapa, calentando en atmósfera inerte una mezcla del agente activante con el material de partida. Las sustancias más usadas son: ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), Cloruro de cinc (ZnCl<sub>2</sub>), ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), aunque también se han usado sulfuros y tiocianatos de potasio, cloruros de calcio y magnesio, hidróxidos de metales alcalinos, entre otras sustancias, siempre en dependencia de la materia prima original a utilizar y el mayor o menor volumen de poros de un tipo o de otro que se quiera obtener. Se obtienen rendimientos de hasta un 50%, y la economía del proceso depende, principalmente de la recuperación del agente activante utilizado ("Adsorción," 2017b; Fombuena & Valentín, 2010).



**Diagrama 2:** Proceso químico (Fombuena & Valentín, 2010).

- ✓ **Activación química con  $ZnCl_2$ :** Fue el método más usado hasta 1970, especialmente para la activación de residuos de madera. Su uso, sin embargo, se ha restringido mucho en la actualidad, debido a los problemas medioambientales que conlleva el uso del  $ZnCl_2$ . No obstante, algunos países como China aún siguen usando este método para producir carbón activado (Fombuena & Valentín, 2010).
- ✓ **Activación química con  $H_3PO_4$ :** Prácticamente ha desplazado al  $ZnCl_2$  y los precursores en este tipo de activación son en su mayoría, como en el caso de  $ZnCl_2$ , residuos forestales (madera, cáscara de coco, hueso de aceituna, etc.) (Fombuena & Valentín, 2010).
- ✓ **Activación química con  $KOH$ :** Se desarrolló durante los años 70, para producir los denominados “carbones superactivados”, con superficies específicas del orden de los  $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ . A diferencia de los otros dos agentes activantes, los precursores preferibles para la activación con  $KOH$  son aquellos de bajo contenido en volátiles y alto contenido en carbono, como los carbones minerales de alto rango, carbonizados, coque de petróleo, etc (Fombuena & Valentín, 2010).

La activación química tiene dos ventajas sobre la activación física (1) la temperatura de carbonización más baja a la que se lleva a cabo el proceso y (2) el rendimiento global tiende a ser mayor en la activación química ya que no se requiere quema de carbón. Entre diversos agentes activadores químicos, el cloruro de zinc es ampliamente utilizado para la preparación de CA a partir de diversas reservas de piensos (Acharya et al., 2009; Cronje, Chetty, Carsky, Sahu, & Meikap, 2011; Mohammadi, Hamidian, & Moeinadini, 2014). El desarrollo de la porosidad en CA depende principalmente de varios parámetros de proceso implicados en la preparación tales como materia prima utilizada y tipo de agente químico utilizado para la activación (Gottipati & Mishra, 2016).

#### **4.2.4 Aplicaciones del CA**

- **Potabilización de agua:** El carbón retiene plaguicidas, grasas, aceites, detergentes, subproductos de la desinfección, toxinas, compuestos que producen color, compuestos originados por la descomposición de algas y vegetales o por el metabolismo de animales ("Carbón Activado," 2017).
- **Deodorización y purificación de aire:** Por ejemplo, en respiradores de cartucho, sistemas de recirculación de aire en espacios públicos, venteos de drenajes y plantas de tratamiento de agua, casetas de aplicación de pinturas, espacios que almacenan o aplican solventes orgánicos ("Carbón Activado," 2017).
- **Tratamiento de personas con intoxicación aguda:** El CA se considera el "antídoto más universal", y se aplica en salas de urgencias y hospitales ("Carbón Activado," 2017).
- **Refinación de azúcar:** El carbón retiene las proteínas que dan color al jugo de caña; el objetivo fundamental de este proceso es evitar que el azúcar fermente y se eche a perder ("Carbón Activado," 2017).
- **Decoloración de aceites vegetales:** Como el de coco, glucosa de maíz y otros líquidos destinados a la alimentación ("Carbón Activado," 2017).
- **Decoloración y deodorización de bebidas alcohólicas:** Como vinos de uva y destilados de cualquier origen ("Carbón Activado," 2017).
- **Recuperación de oro:** El oro que no se puede separar de los minerales por los procesos de flotación, se disuelve en cianuro de sodio y se adsorbe en carbón activado ("Carbón Activado," 2017).

#### **4.3 Adsorción.**

El fenómeno de adsorción es el proceso por el cual átomos o moléculas de una sustancia que se encuentra en determinada fase, son retenidos en la superficie de otra sustancia, que se encuentra en otra fase. Como resultado de este proceso, se forma una capa de líquido o gas en la superficie de una sustancia sólida o líquida. La cantidad de material adsorbido depende de las tasas de adsorción y desorción de la sustancia, y del punto en el cual se alcance el equilibrio entre ambas. Cuanto mayor sea la adsorción y menor se la desorción, hallaremos mayor cantidad de material adsorbido en equilibrio ("Adsorción," 2017a).

Por lo tanto, dependiendo de la forma en la que se quiera adsorber existen diferentes tipos para ello, como lo son:

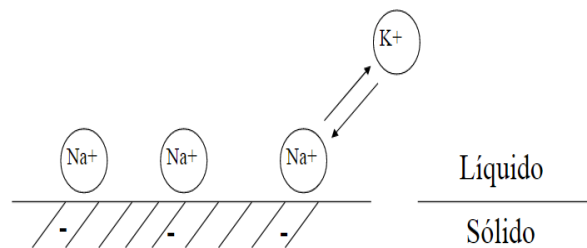
- Adsorción por intercambio.
- Adsorción por fuerzas de Van der Waals.
- Adsorción química.

##### **4.3.1 Adsorción por intercambio.**

En este proceso el soluto y el adsorbente se atraen por fuerzas electrostáticas. Dicho de otra manera, los iones del soluto se concentran en la superficie del solvente, que se halla cargada eléctricamente con signo contrario a los iones del soluto. Si tenemos dos adsorbato iónicos iguales en varios factores, pero uno con mayor carga que otro, el de mayor carga será el que se adsorbido. Para

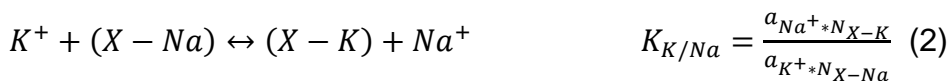
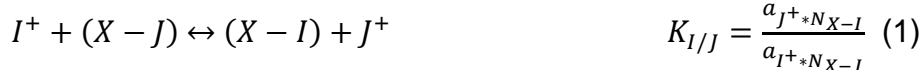
adsorbato con igual carga, el tamaño molecular es el que determina cuál será adsorbido ("Adsorción," 2017a).

Existen numerosas arcillas con capacidad de intercambio iónico como las montmorillonitas, zeolitas y vermiculitas, perteneciendo todas ellas a los silicatos estratificados, sin embargo el uso más generalizado se haya en las resinas orgánicas de intercambio iónico (poliestireno, poliacrilamida, poliacrílicas). La mayor aplicación de estas resinas para retención de metales conflictivos es el sector de tratamiento de superficies. El uso de la técnica de intercambio iónico permite obtener una disolución más concentrada de los metales, lo que facilita su posible recuperación o tratamiento (Elías Castells, 2017).



**Figura 7:** Adsorción por intercambio

Reacción de intercambio iónico



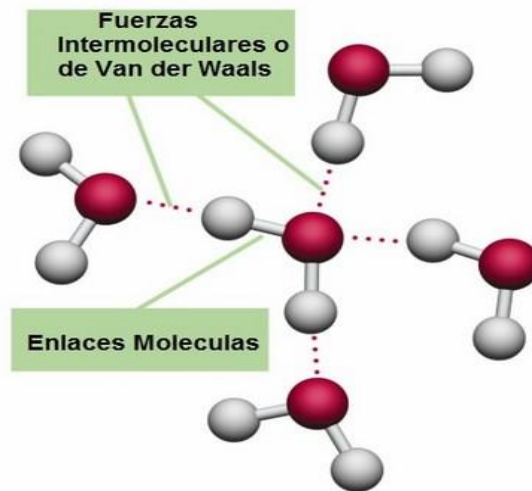
$N_{X-I}$  es la fracción equivalente:

$$N_{X-I} = \frac{neq_{X-I}(meq/100 g_{solid})}{\sum_L neq_{X-L}(meq/100 g_{solid})} = \frac{neq_{X-I}(meq/100 g_{solid})}{CEC} \quad (3)$$

#### 4.3.2 Adsorción por fuerzas de Van der Waals.

También llamada adsorción física o fisisorción. En este tipo de adsorción, el adsorbato no está fijo en la superficie del adsorbente, sino que tiene movilidad en la interfase. Ejemplo de este tipo de adsorción es el de la mayoría de las sustancias orgánicas en agua con carbón activado. En este tipo de adsorción el adsorbato conserva su naturaleza química ("Adsorción," 2017a; Izquierdo, Cunill, Tejero, Iborra, & Fité, 2004).

Se debe a fuerzas de atracción secundarias (Van der Waals), como las interacciones dipolo-dipolo, y se asemeja a la condensación de las moléculas de un vapor sobre un líquido de la misma composición. La adsorción física tiene un gran interés en la catálisis por sólidos, pues proporciona un modelo de medida de áreas superficiales de catalizadores y de determinación de tamaño de poros y de la distribución de los mismos (Izquierdo et al., 2004).



**Figura 8:** Fuerzas de Van der Waals

$$\Phi(Z) = \Phi_D + \Phi_P + \Phi_{F\mu} + \Phi_{FQ} + \Phi_R \quad (4)$$

$\Phi(Z)$  es la energía total del sistema

$\Phi_D$  es la interacción dipolo-dipolo

$\Phi_P$  es la energía potencial de interacción dipolo permanente-dipolo inducido

$\Phi_{F\mu}$  es la energía potencial de interacción dipolo-cuadrupolo

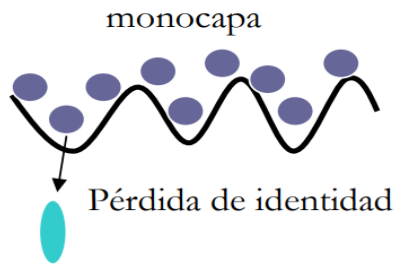
$\Phi_{FQ}$  es la energía potencial de interacción cuadrupolo-cuadrupolo

$\Phi_R$  representa las interacciones repulsivas de corto alcance

#### **4.3.3 Adsorción química.**

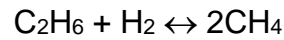
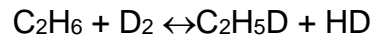
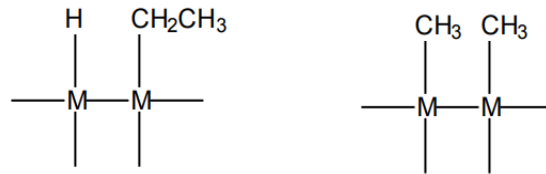
Sucede cuando hay interacción química entre adsorbato y adsorbente. También llamada quimisorción. La fuerza de la interacción entre adsorbato y adsorbente es fuerte, casi como un enlace químico y requiere una transferencia de electrones entre ellos. En este tipo de adsorción el adsorbato sufre una transformación, más o menos intensa, de su naturaleza química ("Adsorción," 2017a).

La importancia de la quimisorción es capital pues todas las reacciones catalizadas por un sólido requieren, como etapas intermedias en el proceso global, la quimisorción de uno o más reactantes. Identificar y conocer cómo se comportan las especies quimisorbidas es básico para comprender los mecanismos catalíticos reales. Asimismo, la quimisorción es la base de una técnica de determinación del área específica de un componente particular del catalizador, por ejemplo un metal, a diferencia del área específica total que se determina por adsorción física (Izquierdo et al., 2004).



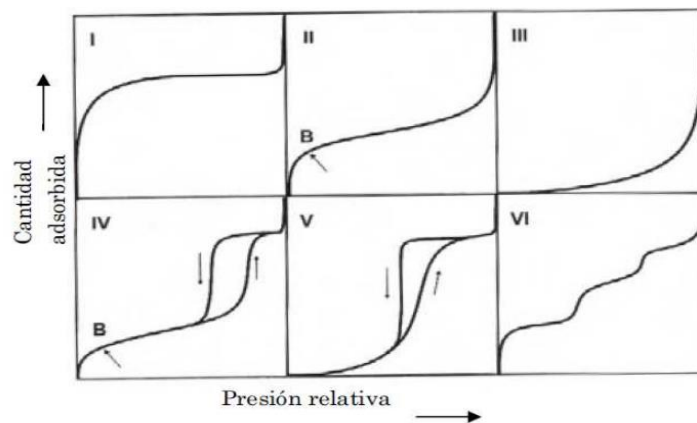
**Figura 9:** Adsorción química

Por ejemplo, la quimisorción del  $C_2H_6$  sobre metales se produce a través de la ruptura de un enlace C-H y, en menor extensión, por la rotura del enlace C-C, lo que se comprueba porque estos metales catalizan las reacciones de intercambio y de craqueo.



#### 4.4 Isotermas de adsorción

También se las conoce como isotermas de porción, y son aquellas que representan un equilibrio de dicha propiedad, la adsorción, en un material, cuando la temperatura del proceso es constante, representándose la cantidad de material que se ha conseguido unir a la superficie, también conocido como sorbato. En la figura 10 se muestra el comportamiento que estas pueden tener ("Ecuación de Langmuir," 2017).



**Figura 10:** Clasificación de las isotermas según la IUPAC ("Adsorción," 2017b).

Esta clasificación fue propuesta por Brunauer y sus colaboradores en el año 1938 y en la actualidad es la recomendada por la IUPAC (International Union of

Pure and Applied Chemistry). Utilizando la clasificación de Brunauer, se pueden inferir las características de los materiales porosos atendiendo a la forma de la isoterma, según los seis tipos antes mencionados, la tabla 3 describe cada una de ellas a continuación:

**Tabla 3.** Definición de los diferentes tipos de isotermas mostradas en la figura 10 ("Adsorción," 2017b).

<b>La isoterma de tipo I</b>	Es cóncava hacia el eje de abscisas, en el que se representa la presión relativa, y la cantidad adsorbida se aproxima a un valor constante al aumentar la presión relativa. Las isotermas de este tipo corresponden a sólidos micro porosos. El límite de adsorción está determinado, en mayor extensión, por el volumen accesible frente al tamaño de poro.
<b>La isoterma de tipo II</b>	Es la forma normal de isoterma que se obtiene con un sólido no poroso o macro poroso. Representa una adsorción en mono capa y multicapa sin restricciones. Se admite frecuentemente que el punto B, señalado en la Figura 10, indica el valor de presión relativa para el cual el recubrimiento de la mono capa se ha completado, indicando así el principio de adsorción por multicapa.
<b>La isoterma de tipo III</b>	Es convexa hacia el eje de abscisas para todo el intervalo de presión relativa. Este tipo de isoterma se presenta en materiales macro porosos o no porosos cuando existe poca afinidad entre el adsorbato y el adsorbente. Por tanto, al ser las interacciones adsorbato-adsorbente menores, no se observa el efecto de un campo de fuerzas a bajas presiones relativas.
<b>La isoterma de tipo IV</b>	Presenta un ciclo de histéresis, el cual se asocia con la condensación capilar propia de la adsorción/desorción en meso poros, y un valor límite en la cantidad adsorbida para el intervalo superior de presión relativa. La parte inicial de la isoterma se atribuye a la adsorción en mono capa, puesto que coincide con la primera región de la isoterma de tipo II. Este tipo de isoterma se presenta en los materiales adsorbentes meso porosos.
<b>La isoterma de tipo V</b>	Se obtiene para materiales meso porosos, pues presenta un ciclo de histéresis, cuando existe poca afinidad entre el adsorbato y el adsorbente. Es muy poco frecuente.
<b>La isoterma de tipo VI</b>	Representa la adsorción escalonada en multicapa sobre una superficie uniforme no porosa. Cada uno de los escalones que presenta corresponde a una capa adsorbida. Suele presentarse por ejemplo, en la adsorción de argón a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K) sobre negro de humo grafitizado.

#### **4.4.1 Isoterma de Langmuir.**

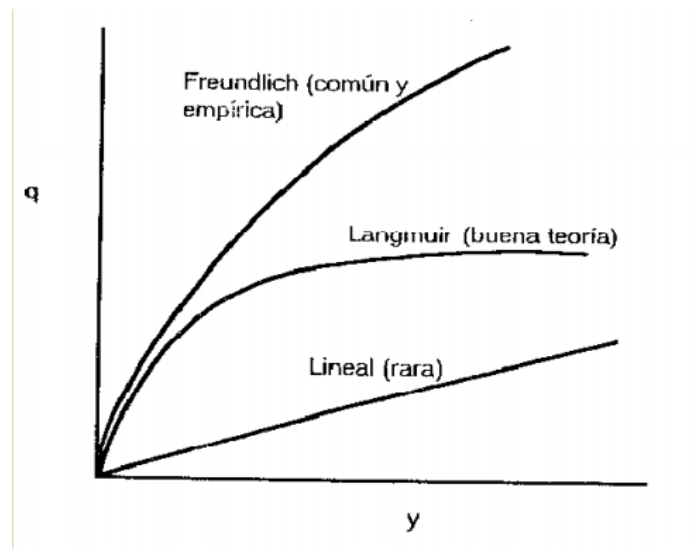
Representa adecuadamente ciertos casos de quimisorción y ha sido de especial relevancia para el desarrollo de posteriores modelos de fisorción. Los fundamentos de esta teoría se basan en la teoría cinética de los gases. Así, se supone que el adsorbente dispone de un número finito de sitios de adsorción, estando parte de ellos ocupados por moléculas de adsorbato y otra parte libres.

La velocidad de adsorción depende de la presión (para gas, la concentración en caso de líquidos) y del número de sitios libres, mientras que la velocidad de desorción es dependiente del número de sitios ocupados.

El estado de equilibrio se obtiene cuando ambas velocidades de adsorción y desorción se igualan, para cierto valor de presión y proporción de sitios libres.



No se consideran las interacciones laterales entre las moléculas de adsorbato, por tanto, se puede establecer el valor de la energía del proceso de forma independiente al grado de llenado del adsorbente ("Adsorción," 2017b).



**Figura 11:** Comportamiento de algunas isotermas (Ochoa).

La isoterma de Langmuir está descrita por medio de la expresión de tipo

$$q = \frac{q_0 y}{k_d + y} \quad (5)$$

Donde:

$q_0$  es la capacidad máxima de adsorción

$k_d$  es la constante de equilibrio de desorción.

#### **4.4.2 Isoterma de Freundlich.**

Aunque esta isoterma tiene un origen empírico, puede demostrarse teóricamente considerando que la magnitud del calor de adsorción varía exponencialmente con el recubrimiento de la superficie. En esta isoterma no hay un recubrimiento límite ni se propone una adsorción monomolecular, sino multimolecular ("Fenomeno de Superficies," ; Perez Espinosa).

En la que se asume que la superficie del adsorbente es energéticamente heterogénea, conformada por grupos de sitios de adsorción de energías características. También en esta isoterma se considera que no existen interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas y que se adsorbe una mono capa. La isoterma de Freundlich puede deducirse teóricamente aplicando a la isoterma de Langmuir una distribución de energía entre los sitios activos a la adsorción tal que la entalpia molar de adsorción disminuye logarítmicamente con el recubrimiento de la superficie. A presiones moderadamente bajas la dependencia de la cantidad adsorbida con la presión presenta un comportamiento del tipo:

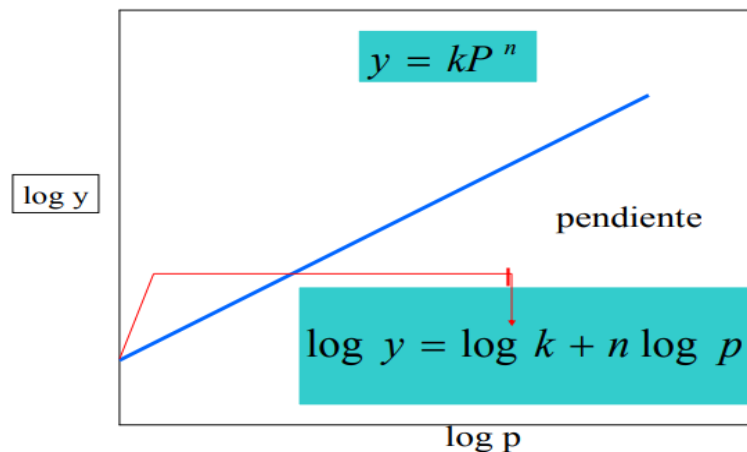
$$q = KC^{1/n} \quad (6)$$

K es la constante de capacidad de adsorción y n la constante de intensidad de adsorción. El exponente 1/n varía entre 1 y 0.1.

La ecuación linealizada de Freundlich se expresa usualmente en su forma logarítmica.

$$\log(q) = \log(k) + \left(\frac{1}{n}\right) \log C \quad (7)$$

Los valores de K y 1/n pueden ser obtenidos del intercepto y la pendiente que resultan de graficar log (q) Vs log (C) ("Fenomeno de Superficies," ; Izquierdo et al., 2004; Perez Espinosa).



**Figura 12:** Comportamiento lineal de la isoterma de Freundlich ("Fenomeno de Superficies," ; Perez Espinosa).

#### 4.4.3 Isoterma de Temkin

La disminución de la entalpia molar de adsorción al aumentar el grado de recubrimiento es más probable que sea lineal que logarítmica. Esta hipótesis se emplea en la deducción de la isoterma de Temkin, a saber

$$\Delta\hat{H}_A = \Delta\hat{H}_{A,0}(1 - \alpha\theta_A) \quad (8)$$

$\Delta\hat{H}_{A,0}$  es la entalpia molar de adsorción a grado de recubrimiento cero. Aplicando la isoterma de Langmuir a esta distribución de energías se demuestra que en un intervalo de recubrimiento medio, entre  $\theta_A = 0$  y  $\theta_A = 1$ :

$$\theta_A = \left(\frac{1}{f}\right) \ln A_0 c_A \quad (9)$$

$A_0$  y  $f$  son constantes a una temperatura dada. Además,  $A_0$  es independiente del grado de recubrimiento. A pesar de que la ecuación 9 fue deducida de la isoterma de Langmuir, la isoterma de Temkin representa adecuadamente los datos de adsorción de sistemas en fase líquida que no siguen el modelo de Langmuir.

Las isotermas de Freundlich y de Temkin tienen dos parámetros ajustables, mientras que la isoterma de Langmuir tiene sólo uno. Por ello las dos primeras pueden ajustarse con éxito a numerosos sistemas (Izquierdo et al., 2004).

#### **4.5 Metales pesados**

Los metales pesados son los principales contaminantes liberados en las corrientes de agua debido a diversas actividades industriales y mineras.

Los principales metales pesados que causan contaminación por iones metálicos son: Torio (Th), Cadmio (Cd), Cromo (Cr), Arsénico (As), Mercurio (Hg), Cobre (Cu) y Níquel (Ni). A diferencia de la mayoría de los contaminantes orgánicos, los metales pesados generalmente son refractarios y no pueden degradarse o desintoxicarse fácilmente biológicamente (Al-Othman, Naushad, & Inamuddin, 2011).

##### **4.5.1 Cromo.**

Al cromo se le ha dado un alto grado de importancia ya que es uno de los metales pesados que están presentes en tratamientos de aguas residuales, ya que su toxicidad causada es alta y por lo tanto se da prioridad para regular este contaminante en el nivel de descarga (Karthikeyan, Rajgopal, & Miranda, 2005).

Este metal lo podemos encontrar en diferentes estados de oxidación, como lo es desde Cr (0) hasta su forma hexavalente Cr (VI). Desde mucho tiempo atrás ha tomado ampliamente para la preparación de las aleaciones de acero, ya que al mezclarlo con el hierro lo vuelve más resistente a la abrasión y la corrosión; además también hace parte conservantes para la madera, pinturas, curtiembres, conservantes textiles, galvanoplastia, entre otros. Desde el punto de vista ambiental, tanto la forma trivalente Cr(III) como la hexavalente Cr(VI) se consideran importantes, siendo el trivalente menos tóxico que el hexavalente (Castañeda, 2016).

## 5. MATERIALES Y METODOLOGÍA.

### 5.1 Materiales.

Se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis (HACH DR/4000 U) utilizando 1,5-difenilcarbazida como agente complejante Cr (VI) a una longitud de onda de 540 nm. Las concentraciones de la solución de Cr se obtuvieron a partir de sus curvas de calibración estándar. Se utilizó un medidor de pH handylab 1 para las mediciones de pH.

Todas las diluciones se prepararon con agua desionizada. Se preparó una solución madre de Cr (VI) a una concentración de 1000 mg/L disolviendo la cantidad apropiada de  $K_2Cr_2O_7$  (Reagents duksan) en agua desionizada. Las soluciones de referencia de trabajo se obtuvieron diariamente por dilución gradual de la solución madre.

### 5.2 Metodología.

#### 5.2.1 pretratamiento de la muestra.

Después de que se recolectó el piñón, se le hizo un corte en su eje, el cual facilitó su pelado (figura 13a). Luego se procedió hacerle un lavado a las hojas con el fin de remover material indeseado, seguidamente se dejó en secado y posteriormente se trituró la muestra en una licuadora (figura 13b); debido a que no todo el material triturado es el deseado, este se tamizó entre una serie de tamices  $<0,3\text{mm}$ .



**Figura 13: (a) hojas del piñón, (b) material triturado (precursor) [autor].**

#### 5.2.2 síntesis del CA.

##### 5.2.2.1 CA sin celulosa nativa (CASCN)

Obtenido el tamaño de partícula deseado, se pesó 79,9456 gr de muestra la cual se impregnó con 1 L de ácido fosfórico 1 M en un Erlenmeyer de 2 L, este proceso se dejó por durante 24 h, posteriormente se filtró al vacío y se secó en un horno a  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  seguidamente se carbonizó durante 1h a  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  en una mufla, después de enfriado el CA, este se lavó con ácido clorhídrico 1 M durante 1 h y luego se filtró y por último el CA se lavó con agua destilada con el fin de eliminar los cloruros presentes en ellos y así poder facilitar un mejor desarrollo en la porosidad; este lavado se realizó mediante un indicador (nitratado de plata) el cual se le agregó al filtrado.

### **5.2.2.2 CA dopado con CN (CACCN)**

Para la realización del CA dopado se optó por tomar un 50% muestra y 50% de celulosa. Obtenido el tamaño de partícula deseado, se pesó 40,0738 gr de muestra junto con 38,408 g de celulosa (papel kraft), se impregnó con 1,6 L de ácido fosfórico 1 M en un Erlenmeyer de 2 L, este proceso se dejó por durante 48 h, posteriormente se filtró al vacío y se secó en un horno (Calonic) a 40 °C seguidamente se carbonizó durante 1h a 550 °C en una mufla (VULCAN A-130), después de enfriado el CA, este se lavó con ácido clorhídrico 1 M durante 1 h y luego se filtró por último el CA se lavó con agua destilada con el fin de eliminar los cloruros presentes en ellos y así poder facilitar un mejor desarrollo en la porosidad; este lavado se realizó mediante un indicador (nitratado de plata) el cual se le agrego al filtrado, y se terminó de lavar cuando ya no hubo presencia de cloruros.

### **5.2.3 Estudio de Isoterma: Determinación del área superficial.**

Primeramente se preparó los CAs, pesando 5 g de cada uno de los CA y se calentó durante unos 50 min, para limpiar las impurezas que pudiera contener. Seguidamente se preparó una solución de ácido acético (AA) 0,5 M, de la cual luego se obtuvo 5 disoluciones más diluidas de 50 mL según la tabla 4:

**Tabla 4: Distribución de las concentraciones**

Matraz N°	1	2	3	4	5
cm <sup>3</sup> de agua	0	10	20	30	40
cm <sup>3</sup> de AA	50	40	30	20	10

A estas disoluciones se les añadió aproximadamente 0,5 g de CA y se agitó durante dos horas para que se produzca una buena adsorción. Tras la agitación se les dejó reposar y luego se procedió a valorar las concentraciones de ácido en cada disolución, con NaOH.

### **5.2.3 Determinación de puntos ácidos y básicos**

La acidez y la basicidad total de los CAs se determinaron por el método de Boehm, que consistió en pesar aproximadamente 1,0 g de CAs, la misma cantidad se usó para determinar los sitios ácidos y básicos, esto se realizó por duplicado. La primera cantidad de CA se colocó en un erlenmeyer con 50,0 mL de NaOH, 0,1N, y la segunda cantidad se colocó en un recipiente con 50,0 mL de HCl, 0,1N. Las soluciones se taparon y se dejaron a temperatura constante de 30 °C durante 5 días en un shaker. Una vez pasados los 5 días se tomaron muestras de 10,0 mL de cada una de las soluciones y cada una se tituló con la solución estándar de hidróxido de sodio o de ácido clorhídrico según sea el caso, midiendo durante la titulación el pH de la solución con un medidor de pH (handylab 1) (Rincón & Marisol, 2010).

### **5.2.4 Determinación del pH en el punto de carga cero (pH<sub>PCC</sub>)**

Se pesaron cantidades de CAs en un rango de 0,05 g a 0,6 g, cada una de las cuales se colocaron en un erlenmeyer de 50 mL y a cada una de las muestras se le agregó 10 mL de NaCl al 0,1 M. Los frascos se taparon y se dejaron en agitación a temperatura constante de 30°C durante 48 horas, para que las cargas

del adsorbente se equilibren. Pasadas las 48 horas se midió el pH de cada una de las soluciones con un medidor de pH (handylab 1) (Rincón & Marisol, 2010).

#### **5.2.5. Análisis de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).**

Se utilizó un espectrofotómetro infrarrojo FT-IR *SHIMADZU Prestige 21* con ATR, con el cual se analizaron las muestras (CASCN, CACCN y precursor) en un intervalo de número de onda desde 600 hasta 4000  $\text{cm}^{-1}$  con un total de 40 scan y una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Los análisis de los espectros FT-IR se realizaron cualitativamente, utilizando el *software Origin 8* (versión de prueba).

#### **5.2.6. Estimación del tiempo de contacto.**

Para evaluar el tiempo de contacto en equilibrio, se realizó experimentos de adsorción en un agitador durante más de 300 min se usó una relación adsorbato/adsorbente de 10 mL Cr (VI) /0,02 g de dosis adsorbente a pH 1 y 8, la temperatura de funcionamiento se ajustó a 30 °C y velocidad de agitación de 150 rpm. Se preparó la solución de Cr (VI) disolviendo  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  en agua desionizada, a concentraciones de 100 y 250 ppm. Se colocó muestras a diferentes intervalos de tiempo 0-300 min. Este ensayo se realizó por triplicado.

#### **5.2.7 Análisis por espectroscopia ultravioleta visible.**

La concentración de las muestras se analizaron en un espectrofotómetro (modelo HACH DR/4000U) utilizando 1,5-difenilcarbazida como agente complejante en la longitud de onda de 540 nm.

#### **5.2.8 Capacidad y porcentaje de adsorción.**

Los estudios se llevaron a cabo en una serie de frascos Erlenmeyer de 50 mL. Cada matraz se llenó con 10 mL de solución de Cr (VI) y una dosis de adsorbente fija de 0,02 g, esta solución se preparó a diferentes concentraciones iniciales (100 y 250 mg/L) de pH 1 y 8. Después de alcanzar el equilibrio, las muestras se retiraron del agitador, se filtraron y se analizó su contenido de Cr (VI). La capacidad de adsorción de equilibrio se calculó utilizando la ecuación 10:

$$q_e = \left[ \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \right] \quad (10)$$

Donde  $q_e$  (mg/g) es la capacidad de adsorción de equilibrio,  $C_0$  y  $C_e$  son la concentración inicial y de equilibrio (mg/L) de iones Cr (VI) en solución,  $V$  (L) es el volumen y  $M$  (g) es el peso del adsorbente.

El porcentaje de eliminación de los analitos (%Re) en solución se calculó usando la ecuación 11: (Cronje et al., 2011; Gottipati & Mishra, 2016; Mohammadi et al., 2014).

$$\%Re = \left[ \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \right] \times 100 \quad (11)$$

## 6. RESULTADOS Y ANÁLISIS.

### 6.1 Caracterización de los CAs.

Para la caracterización de los materiales en el proceso de adsorción, se hizo necesario la aplicación de las técnicas de titulación, ya que son el método fisicoquímico usado para estudiar las propiedades ácido-base de sólidos. Estos grupos funcionales se logran mediante una caracterización de la química superficial del adsorbente (CA), que depende en buena parte de su contenido de heteroátomos, lo cual determinan la carga de la superficie, su hidrofobicidad, acidez y basicidad total (Rincón & Marisol, 2010), estos intervienen en la capacidad de adsorción de los CAs.

El pH en el punto de carga cero o  $pH_{PCC}$ , es otro parámetro de caracterización de la superficie del adsorbente; el cual permite establecer la carga promedio de la superficie del sólido (Rincón & Marisol, 2010), esta carga es función del tipo de iones presentes, la naturaleza del sólido, las características de la superficie, y el pH de la solución. Esta caracterización es importante porque relaciona la distribución de la carga superficial y el pH de la solución, ayudando a explicar la sorción de iones y a esclarecer el mecanismo de sorción. Las concentraciones de  $H^+$  y  $OH^-$  retenidos sobre la superficie son iguales en el PCC y por tanto la carga de la superficie es neutra, de esta manera la carga superficial del material es positiva para valores de pH menores al PCC, neutra cuando es igual y negativa cuando es mayor (Ramos, 2017).

Lo por cual, se ha determinado el pH en el punto de carga cero y medido el contenido de los grupo de superficie ácidos y básicos, para relacionarlos con la adsorción de Cr (VI) en solución acuosa.

En las tablas 5 y 6 se ilustra los datos obtenidos usando el método de Boehm, por el cual se determinó los sitios ácidos y básicos de los CAs. En la figura 14 se muestra el comportamiento que tienen estos sitios en el CASCN y CACCN.

**Tabla 5: Datos obtenidos para la determinación de sitios ácidos y básicos del CASCN [autor]**

HCl mL	pH	HCl mL	pH	NaOH mL	pH	NaOH mL	pH
0	12,07	10,5	1,79	0	1,24	10,5	4,10
0,5	11,97	11	1,76	0,5	1,31	11	5,74
1	11,85	11,5	1,74	1	1,3	11,5	6,89
1,5	11,71	12	1,71	1,5	1,34	12	9,22
2	11,47	12,5	1,71	2	1,38	12,5	10,45
2,5	11,10			2,5	1,40	13	11,07
3	10,35			3	1,45	13,5	11,30
3,5	9,56			3,5	1,51	14	11,42
4	7,445			4	1,55	14,5	11,52
4,5	6,31			4,5	1,60	15	11,59
5	5,23			5	1,64	15,5	11,65
5,5	3,14			5,5	1,70	16	11,69
6	2,49			6	1,74	16,5	11,73

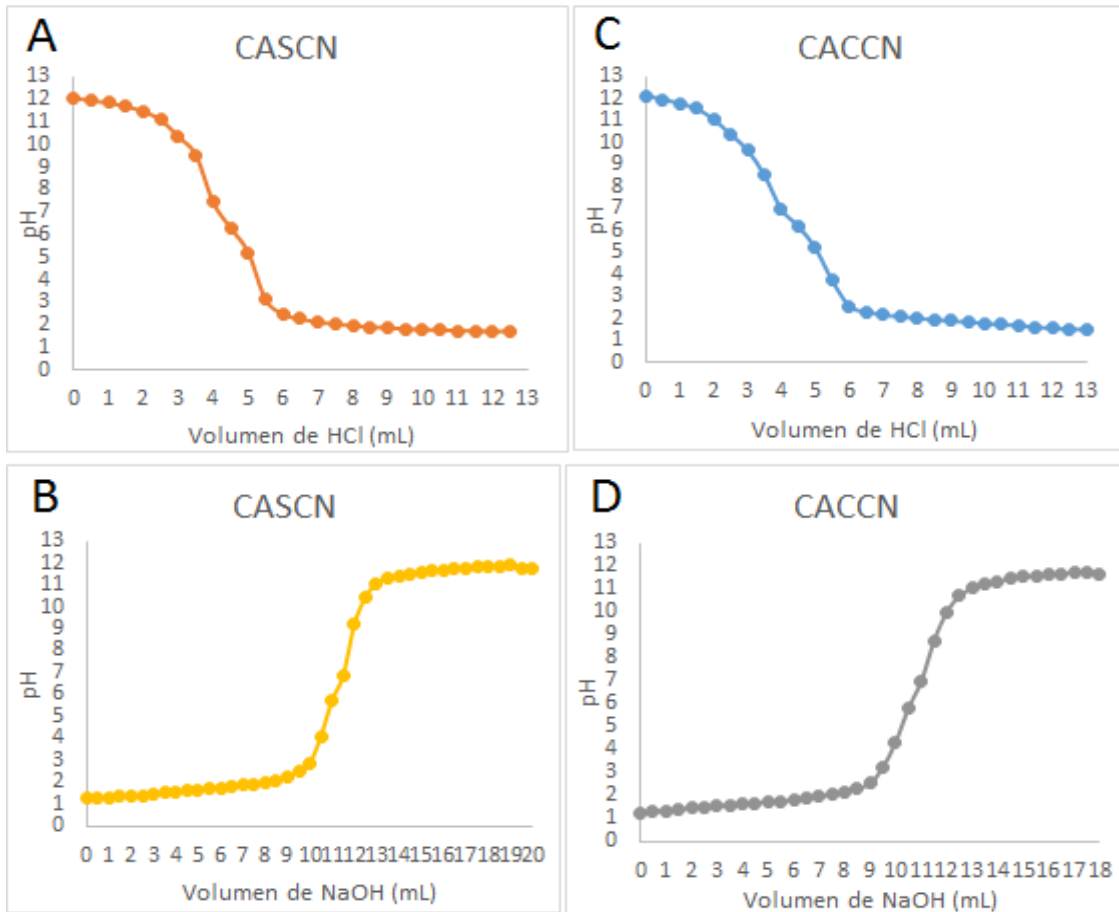
6,5	2,27
7	2,13
7,5	2,05
8	1,97
8,5	1,91
9	1,88
9,5	1,84
10	1,80

6,5	1,95	17	11,76
7	1,85	17,5	11,79
7,5	1,93	18	11,83
8	2	18,5	11,85
8,5	2,1	19	11,88
9	2,24	19,5	11,89
9,5	2,46	20	11,89
10	2,87		

**Tabla 6: Datos obtenidos para la determinación de sitios ácidos y básicos del CACCN [autor]**

HCl mL	pH	HCl mL	pH	NaOH mL	pH	NaOH mL	pH
0	12,16	9,5	1,85	0	1,22	9,5	3,23
0,5	11,99	10	1,78	0,5	1,29	10	4,33
1	11,81	10,5	1,73	1	1,34	10,5	5,81
1,5	11,56	11	1,69	1,5	1,39	11	6,98
2	11,08	11,5	1,62	2	1,44	11,5	8,75
2,5	10,39	12	1,56	2,5	1,47	12	10,00
3	9,68	12,5	1,53	3	1,53	12,5	10,72
3,5	8,52	13	1,52	3,5	1,58	13	11,04
4	6,98			4	1,62	13,5	11,22
4,5	6,21			4,5	1,67	14	11,32
5	5,21			5	1,71	14,5	11,49
5,5	3,73			5,5	1,75	15	11,54
6	2,58			6	1,80	15,5	11,6
6,5	2,31			6,5	1,87	16	11,64
7	2,17			7	1,95	16,5	11,69
7,5	2,1			7,5	2,04	17	11,73
8	2,01			8	2,17	17,5	11,74
8,5	1,96			8,5	2,31	18	11,74
9	1,9			9	2,52		





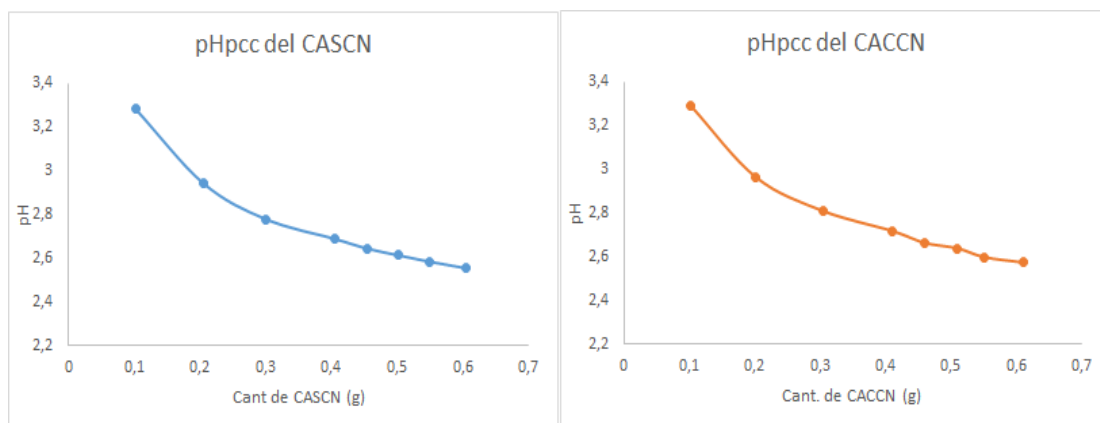
**Figura 14: Curva de titulación para la determinación de sitios ácidos (A y C) y básicos (B y D) de los CAs [autor].**

En la tabla 8 se resume el total de sitios ácidos y básicos y en las figura 14 se observan las curvas de titulación de los sitios básicos y ácidos totales de los CAs que permiten apreciar la interacción de la superficie con las soluciones de HCl y NaOH, de las cuales se puede calcular la cantidad, expresada en miliequivalentes, de sitios ácidos y básicos del sólido.

La tabla 7 ilustra los datos obtenidos para la determinación del pH en el punto de carga cero de los CAs

**Tabla 7: Datos para la determinación del pH en el punto de carga cero [autor].**

CASCN		CACCN	
Cant. De CASCN (g)	pH	Cant. De CACCN (g)	pH
0,1022	3,285	0,1015	3,295
0,205	2,945	0,2019	2,965
0,3002	2,78	0,3054	2,81
0,4046	2,69	0,4095	2,72
0,4547	2,645	0,4592	2,665
0,5012	2,615	0,5096	2,64
0,5501	2,585	0,5504	2,6
0,6052	2,555	0,6096	2,575



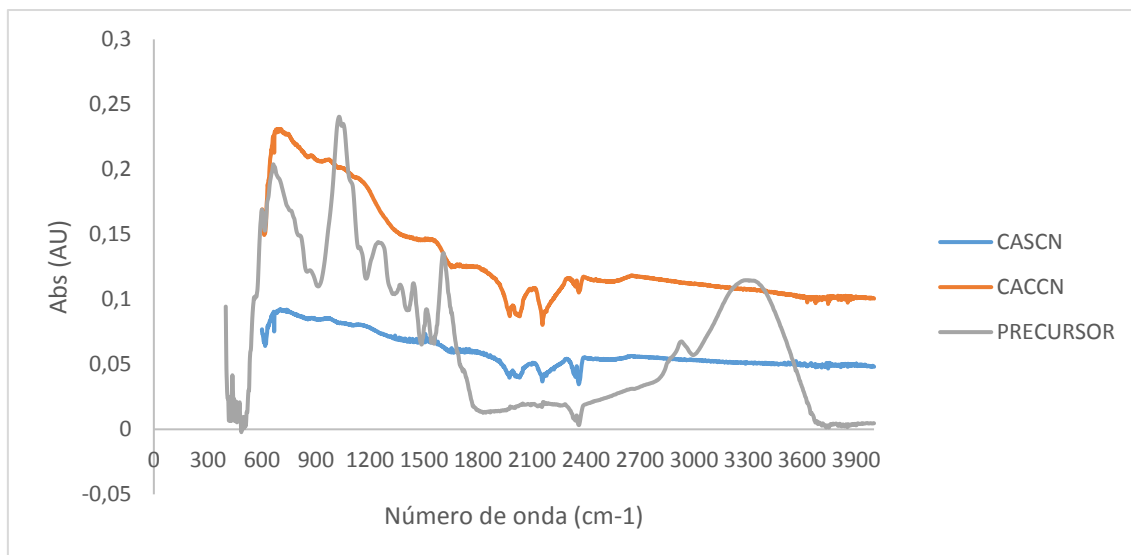
**Figura 15: Comportamiento del pH<sub>PCC</sub> en los CAs [autor].**

En la figura 15 se encontró que el valor del pH<sub>pcc</sub> (el cual indica el carácter ácido o básico de la superficie de carbono) de los CAs fue de aproximadamente 2,5. Este valor (pH<sub>pcc</sub>) corresponde a la concentración de iones H<sup>+</sup> después de que todos los grupos ácidos presentes en la superficie alcancen su equilibrio disociativo-asociativo (Mohammadi et al., 2014). Lo que indica que a este pH la carga neta superficial del adsorbente es cero, mientras que a pH <2,5, la superficie adsorbente está cargada positivamente y a pH > 2,5, está cargada negativamente.

**Tabla 8: Resumen de la caracterización química superficial de los CAs [autor].**

	CASCN	CACCN
Sitios Ácidos (meq/g)	2,206	2,298
Sitios Básicos (meq/g)	0,149	0,345
pH <sub>PCC</sub>	2,55	2,57

Como se puede apreciar en la tabla la diferencia entre los sitios ácidos y básicos es de 1,953 y 2,056 meq/g para el CACCN y CASCN respectivamente; esta característica favorece la adsorción de solutos cargados positivamente desde soluciones acuosas, siendo los sitios ácidos mayores que los básicos lo que le imprime un carácter ácido al material el cual puede ser comprobado por el pH<sub>PCC</sub>.



**Figura 16: Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier del CASCN, CACCN y precursor [autor].**

Las características químicas y los grupos funcionales de los CAs preparados se estudiaron mediante espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR). Los espectros de FTIR se registraron en la Figura 16 con un espectrómetro (*SHIMADZU Prestige 21*), de 600 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Los espectros se pueden interpretar sobre la base de las frecuencias de vibraciones características de los grupos funcionales y compuestos estructurales más comunes. Entre los cuales se encontró, picos entre 2300 y 2400  $\text{cm}^{-1}$  que representan el estiramiento C—H. la banda a 2356  $\text{cm}^{-1}$ , puede asegurarse a grupos de C—O debido a la presencia del grupo cetona o a la contaminación por  $\text{CO}_2$ . el pico visto en 2150  $\text{cm}^{-1}$  puede atribuirse al grupo N=C=S y en 1950  $\text{cm}^{-1}$  al C=C=C. La posición del pico ubicado en 1600 y 1400  $\text{cm}^{-1}$  indica una saturación de  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  y CH, grupos funcionales tales como C=O, C—O y C=C, siendo la de 1600 atribuida a anillos aromáticos o enlaces C=C e implica la presencia de grupos carbonilo (y la aromatización del precursor). Algunos sulfatos inorgánicos y de sílice Si—O—Si se encontraron estiramientos asimétricos en el intervalo 1100 y 800  $\text{cm}^{-1}$ . También exhiben picos entre 1160 y 1000  $\text{cm}^{-1}$ , debido a la adsorción causada por carbones oxidados y a la presencia de C—O que estira vibraciones en ácidos, alcoholes, fenoles, ésteres y ésteres. Se observó debido a la impregnación con  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , porque también es característica del fósforo y de los compuestos de fósforo y carbono, con la presencia de enlaces P—O grupos de fosfatos o polifosfatos, las vibraciones de estiramiento de los enlaces C—O en los grupos P—O—C (aromáticos) y en los grupos O=P—OH. Para estos carbones impregnados con  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , un hombro también se puede observar en 980  $\text{cm}^{-1}$ , característica del grupo fosfato, que también se asocia con las vibraciones de estiramiento asimétricas de los grupos C—O—P para fosfatos pentavalente. La banda a 680  $\text{cm}^{-1}$  se puede atribuir a la vibración asimétrica C=O. El rango máximo entre 700 y 600  $\text{cm}^{-1}$  indica estiramientos C—S, lo que confirma la presencia de un compuesto de azufre

La isoterma de adsorción indica cómo se dividen las moléculas de adsorbato entre el adsorbente y la fase líquida en equilibrio en función de la concentración

de adsorbato (Kumbasar, 2010). En este estudio, los datos de equilibrio obtenidos se analizaron considerando los modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich y Temkin (figura 17), determinando así el área superficial de los CAs. Para determinar el área superficial

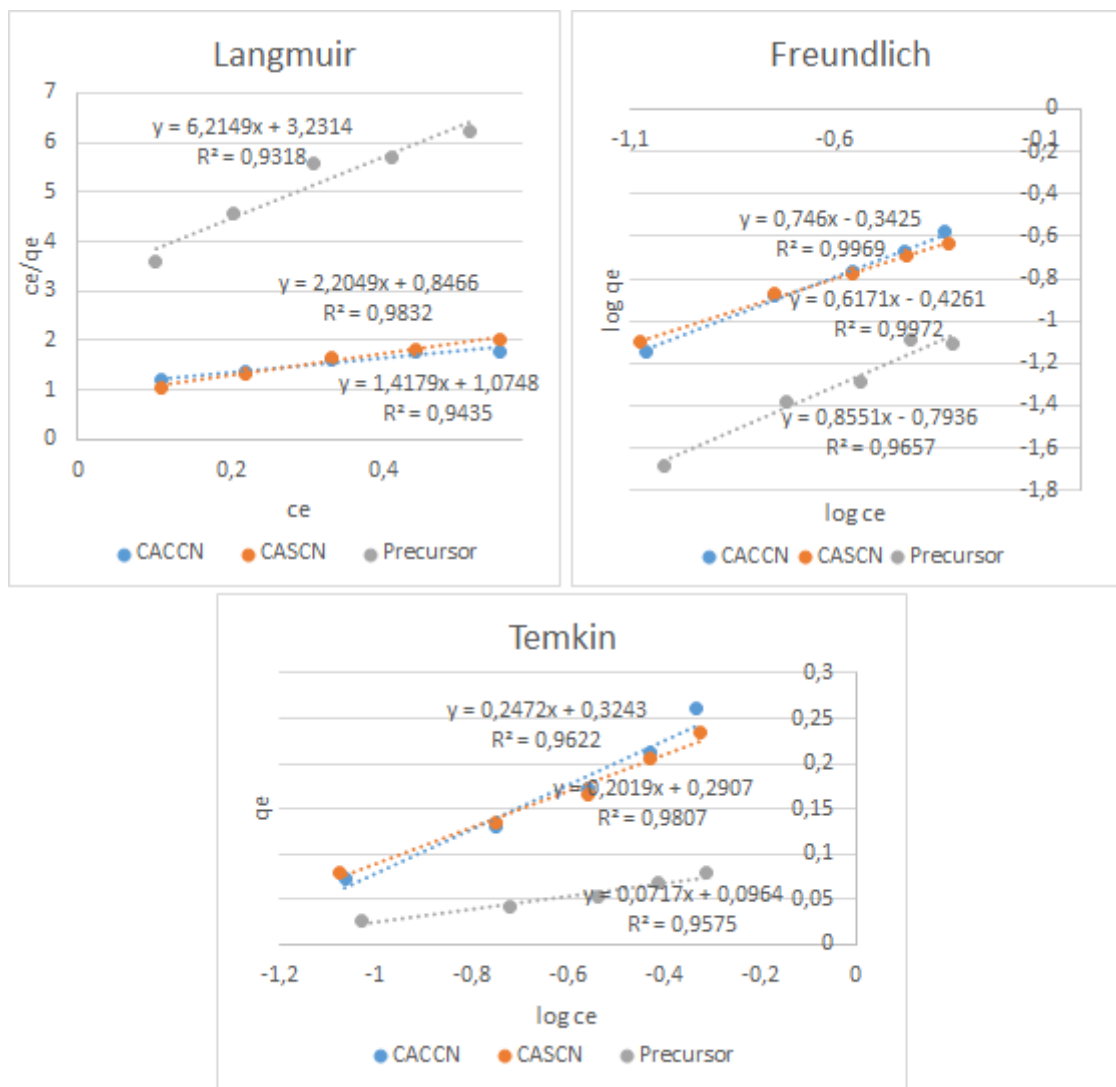


Figura 17: Isotermas de adsorción del CACCN, CASCN y el precursor [autor].

Tabla 9: Datos obtenidos al graficas cada una de las isotermas [autor].

Isotermas											
Freundlich			Langmuir			Temkin					
	CACCN	CASCN	Precursor		CACCN	CASCN	Precursor		CACCN	CASCN	Precursor
<b>n</b>	1,3404	1,5123	1,5006	<b>α</b>	0,9304	1,1451	0,3095	<b>β</b>	0,2472	0,2027	0,0717
<b>Kf</b>	0,4545	0,3889	0,1249	<b>Kl</b>	1,3192	2,5792	1,9233	<b>Kt</b>	20,5158	26,3432	22,0284
<b>R2</b>	0,9969	0,997	0,9657	<b>R2</b>	0,9435	0,9832	0,9318	<b>R2</b>	0,9622	0,9807	0,9575

La isoterma ampliamente utilizada para el modelo de los datos de equilibrio de sorción es la ecuación de Langmuir (Acheampong, Pakshirajan, Annachhatre, & Lens, 2013):

La isoterma de Langmuir se basa en la sorción mono-capa de iones en la superficie de los sitios de carbono y la forma lineal de esta isoterma se representa mediante la ecuación 1:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L b} + \frac{C_e}{K_L} \quad (1)$$

Donde  $C_e$  (mg/L),  $q_e$  (mg/g),  $b$  y  $K_L$  son la concentración de analito en la solución, la cantidad de analito adsorbido en el equilibrio, las constantes de Langmuir relacionado con la capacidad de sorción (mg/g) y la energía de sorción (L/g), respectivamente. Tanto  $K_L$  como  $b$  se determinaron a partir de un gráfico  $C_e/q_e$  frente a  $C_e$  (figura 17). Los valores de  $K_L$ ,  $b$  y los coeficientes de correlación para las isotermas de Langmuir se presentan en la Tabla 9.

La isoterma de Freundlich describe las energías de superficie heterogéneas mediante sorción multicapa. La forma lineal de la isoterma de Freundlich está representada por la ecuación 2 (Acheampong et al., 2013):

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2)$$

Donde  $K_f$  y  $1/n$  son las constantes de Freundlich relacionadas con la capacidad de sorción y la intensidad de sorción, respectivamente. Tanto  $K_f$  como  $1/n$  se determinaron a partir de un log siendo este  $\log q_e$  frente a  $\log C_e$  (figura 17). La tabla x muestra las constantes de isoterma de adsorción de Freundlich y los coeficientes de correlación.

La isoterma de Temkin basada en el calor de sorción de iones, que se debe a las interacciones sorbato y adsorbente, viene dada por la siguiente ecuación:

$$q_e = \beta \log K_t + \beta \log C_e \quad (3)$$

Donde  $K_t$  es la constante de unión de equilibrio (L/mol) correspondiente a la energía de unión máxima y la constante  $\beta$  está relacionada con el calor de sorción. Tanto  $K_t$  como  $B$  se pueden determinar a partir de un gráfico  $q_e$  frente a  $\ln C_e$  (Figuras 17). Las constantes de isotermas de adsorción de Temkin y los coeficientes de correlación se dan en la tabla.

La comparación de los valores de  $R^2$  (Tabla 9) para diferentes isotermas muestra que el modelo de adsorción de Freundlich proporciona el mejor ajuste desde su valor más alto ( $R^2 = 0,9969$  para el CACCN,  $0,997$  para el CASCN y  $0,9657$  para el precursor). Se supone que los adsorbentes que exhiben el comportamiento isotérmico de Freundlich se dice que tienen una energía de adsorción en los sitios activos del adsorbente es esencialmente de tipo exponencial, es decir la superficie del adsorbente es energicamente heterogénea. Además la masa de soluto del adsorbido sobre el adsorbente continúa aumentando cuando se

incrementa la concentración del soluto en el equilibrio y no se hace asintótica a altas concentraciones como ocurre en la isoterma de Langmuir (Ramos, 2017).

Para hallar el área superficial de los CAs y el precursor se tomaron los datos arrojados por la isoterma de Langmuir (en la tabla 8), debido a que la adsorción ocurre exclusivamente en sitios específicos localizados sobre la superficie del adsorbente, únicamente una molécula del adsorbato se adsorbe o una sobre cada sitio (Ramos, 2017), es decir, posee un comportamiento que contiene sitios individuales fijos, cada uno de los cuales adsorbe igualmente solo un ion o molécula, formando así una monocapa con el grosor de un ion o molécula.

**Tabla 10: Área superficial de los materiales [autor].**

	CACCN	CASCN	Precursor
Área (m <sup>2</sup> /g)	1485,27	955,14	338,36

En la tabla 10 se puede deducir que hacerle el tratamiento térmico y método de activación tiene un efecto positivo sobre el precursor, ayudando así a mejorar el área superficial de este, pero no quedando hay usar CN en el proceso de activación nos demuestra que se puede tener una mayor área superficial del CA.

## 6.2 Capacidad y porcentaje de adsorción.

Para determinar el posible uso de los CAs obtenidos, empleándolo como adsorbente para la remoción de Cr (VI) en solución acuosa, se tiene en primera medida los valores de absorbancia obtenidos para las soluciones patrón que integran la curva de calibración (tabla 11 y figura 18) y para los diferentes ensayos de remoción realizados. Las soluciones de dicromato de potasio, se diluyeron después del ensayo de remoción, tomando 0,4 mL para las concentraciones de 250 mg/L y de 1 mL para las de 100 mg/L, con previo ajuste del pH en 1 y aforandolos con agua desionizada a 10 mL. Para este estudio se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis (HACH DR/4000 U). Los estudios por lotes se llevaron a cabo en un agitador de temperatura controlada usando 10 ml de solución de adsorbato y una dosis adsorbente fija de 0,02 g. La velocidad de agitación del agitador se fijó a 150 rpm para todos los experimentos por lotes. Se tomaron las muestras y se filtraron a diferentes intervalos de tiempo (0-300 min).

La capacidad de adsorción de equilibrio se calculó utilizando la ecuación 10:

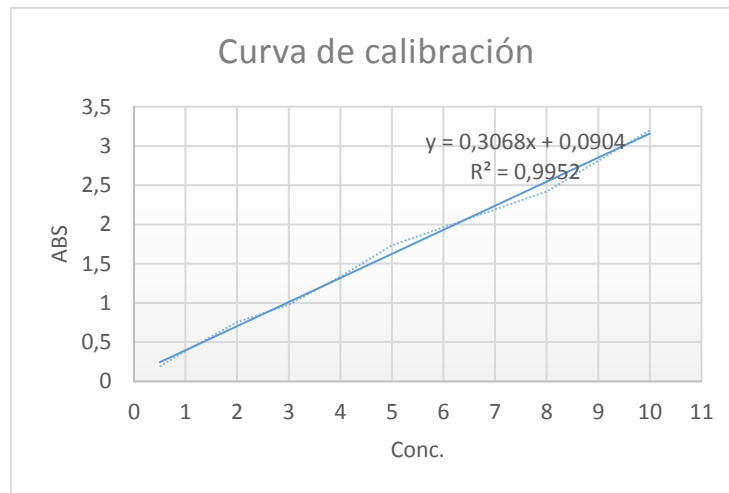
$$q_e = \left[ \frac{(C_0 - C_e)v}{M} \right] \quad (10)$$

El porcentaje de eliminación de los analitos (%Re) en solución se calculó usando la ecuación 11

$$\%Re = \left[ \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \right] \times 100 \quad (11)$$

**Tabla 11: Datos de la curva de calibración [autor].**

Conc.	ABS
0,25	0,081
0,5	0,19
1	0,389
2	0,756
3	0,98
4	1,332
5	1,734
8	2,42
10	3,2



**Figura 18: Curva de calibración [autor].**

**Tabla 12: Datos reales de la concentración inicial [autor].**

	pH 1	pH 8	pH 1	pH 8
Conc. Inicial (ppm)	98,400	242,976	235,719	100,254

En la tabla 12 se presentan los datos reales de la concentración inicial obtenidos al ser analizados por el UV-Vis

**Tabla 13: Datos de la absorbancia del CASCN después de la remoción [autor]**

	pH 1	pH 8	pH 1	pH 8
	Conc. 98,4 ppm	Conc. 243 ppm	Conc. 236 ppm	Conc. 100 ppm
Tiempo (min)	ABS			
10	2,914	2,9	2,717	2,993
20	2,806	2,68	2,639	2,785
30	2,804	2,564	2,564	2,613
40	2,765	2,485	2,528	2,566
50	2,505	2,425	2,39	2,515
60	2,366	2,425	2,385	2,37
90	2,328	2,415	2,359	2,213
120	2,247	2,376	2,318	2,112
180	2,184	2,308	2,253	2,029
240	1,999	2,296	2,243	1,95
300	1,886	2,177	1,995	1,894
360	1,418	2,093	1,906	1,869

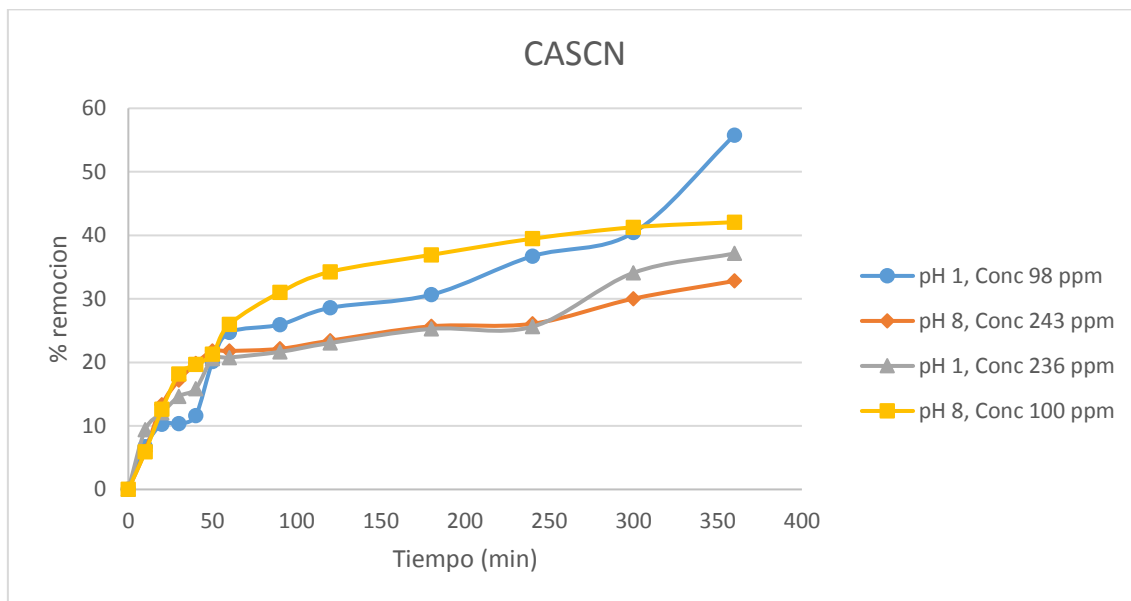
**Tabla 14: Datos del porcentaje de remoción del CASCN [autor].**

	pH 1	pH 8	pH 1	pH 8
	Conc. 98 ppm	Conc. 243 ppm	Conc. 236 ppm	Conc. 100 ppm
Tiempo (min)	% remoción			
10	6,736	6,040	9,407	5,920

20	10,276	13,341	12,075	12,611
30	10,342	17,190	14,641	18,145
40	11,620	19,812	15,872	19,657
50	20,142	21,803	20,593	21,298
60	24,698	21,803	20,764	25,963
90	25,944	22,135	21,654	31,014
120	28,599	23,429	23,056	34,263
180	30,664	25,686	25,280	36,933
240	36,728	26,084	25,622	39,475
300	40,432	30,033	34,105	41,276
360	55,772	32,821	37,149	42,081

**Tabla 15: Datos de la capacidad de adsorción del CASCN en el tiempo t [autor].**

pH 1	pH 8	pH 1	pH 8
Conc. 98 ppm	Conc. 243 ppm	Conc. 236 ppm	Conc. 100 ppm
Capacidad de Adsorción (mg/g)			
26,133	38,618	39,534	20,185



**Figura 19: Comportamiento del porcentaje de remoción del CASCN en las soluciones trabajadas [autor].**

Las tablas 13 y 16 representan los datos de absorbancia del CASCN y CACCN respectivamente, arrojados por el UV-Vis. En las tablas 14 y 17 se puede apreciar el porcentaje de remoción de todos los tiempos trabajados tanto del CASCN como del CACCN respectivamente. La figura 19 y 20 representan el comportamiento de las diferentes soluciones trabajadas, encontrando en ellas que un tiempo de 6 horas puede ser considerado de equilibrio.



**Tabla 16: Datos de la absorbancia del CACCN después de la remoción [autor].**

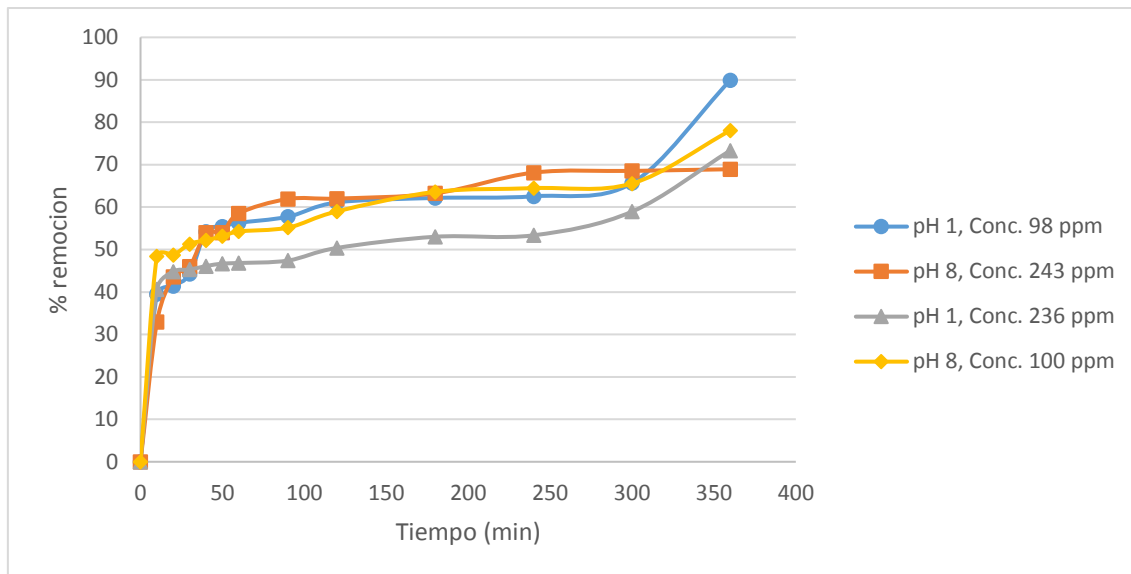
	<b>pH 1</b>	<b>pH 8</b>	<b>pH 1</b>	<b>pH 8</b>
	<b>Conc. 98 ppm</b>	<b>Conc. 243 ppm</b>	<b>Conc. 236 ppm</b>	<b>Conc. 100 ppm</b>
<b>Tiempo (min)</b>	<b>ABS</b>			
10	1,915	3,03	1,803	1,671
20	1,856	1,768	1,682	1,662
30	1,769	1,696	1,668	1,582
40	1,465	1,456	1,644	1,555
50	1,428	1,454	1,627	1,525
60	1,402	1,318	1,623	1,49
90	1,358	1,216	1,606	1,462
120	1,255	1,213	1,519	1,343
180	1,223	1,176	1,442	1,2
240	1,211	1,029	1,432	1,173
300	1,116	1,017	1,269	1,139
360	0,377	1,005	0,848	0,751

**Tabla 17: Datos del porcentaje de remoción del CACCN [autor].**

	<b>pH 1</b>	<b>pH 8</b>	<b>pH 1</b>	<b>pH 8</b>
	<b>Conc. 98 ppm</b>	<b>Conc. 243 ppm</b>	<b>Conc. 236 ppm</b>	<b>Conc. 100 ppm</b>
<b>Tiempo (min)</b>	<b>% remoción</b>			
10	39,481	1,726	40,673	48,450
20	41,415	43,606	44,812	48,740
30	44,267	45,996	45,291	51,314
40	54,231	53,960	46,112	52,182
50	55,444	54,027	46,693	53,147
60	56,296	58,540	46,830	54,273
90	57,738	61,925	47,412	55,174
120	61,114	62,024	50,388	59,003
180	62,163	63,252	53,022	63,603
240	62,557	68,130	53,364	64,472
300	65,671	68,529	58,940	65,566
360	89,893	68,927	73,341	78,048

**Tabla 18: Datos de la capacidad de adsorción del CACCN en el tiempo t**

<b>pH 1</b>	<b>pH 8</b>	<b>pH 1</b>	<b>pH 8</b>
<b>Conc. 98 ppm</b>	<b>Conc. 243 ppm</b>	<b>Conc. 236 ppm</b>	<b>Conc. 100 ppm</b>
<b>Capacidad de Adsorción (mg/g)</b>			
40,951	80,132	76,495	38,545



**Figura 20: Comportamiento del porcentaje de remoción del CASCN en las soluciones trabajadas [autor].**

Luego de que se obtuvo los datos por medio del UV-Vis (tabla 11, 13 y 16), podemos hacer una comparación más detallada del comportamiento que tiene los materiales de la podemos decir:

Del CASCN se observa que se obtiene un mayor porcentaje de remoción en una concentración de 98 mg/L en un pH 1 siendo esta del 55,772 % y una capacidad de 26,133 mg/g en comparación con la del pH 8 con la misma concentración siendo esta de un 42,081 % y 20,185 mg/g a un tiempo de 6 horas. Del mismo material se observa un mayor porcentaje de remoción en una concentración de 236 mg/L a un pH de 1 con un 37,149 %.

Del CACCN se observa que se obtiene un mayor porcentaje de remoción en una concentración de 98 mg/L en un pH 1 siendo esta del 89,89 % y una capacidad de 40,95 mg/g en comparación con la del pH 8 con la misma concentración siendo esta de un 78,05 % y 38,45 mg/g a un tiempo de 6 horas. Del mismo material se observa un mayor porcentaje de remoción en una concentración de 236 mg/L a un pH de 1 con un 73,34 %

Uno de los parámetros importantes del proceso que influye elocuentemente en la adsorción del Cr (VI) en el adsorbente, es el pH de la solución. Esta dependencia puede estar relacionada en gran medida con la química del metal en la solución. La adsorción de Cr (VI) a diferentes valores de pH se puede atribuir a la disponibilidad de especies de Cr (VI) en diferentes formas. Por eso a pH ácidos, las especies predominantes son  $\text{HCrO}_4^-$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  y por encima del pH neutro, solo  $\text{CrO}_4^{2-}$  es estable (Gottipati & Mishra, 2016; Gupta et al., 2010).

Por ende se puede tener un porcentajes de remoción en ambos pH, siendo en el pH ácido en el cual se puede tener una mayor remoción.

Comparando los dos materiales se puede decir que el CACCN obtuvo mayor porcentaje de remoción y mayor capacidad de adsorción en todos los casos en

con el CASCN, esto debido a que en el CACCN se asociaría a una mayor proporción de mesoporos presentes en su gran área superficial.

## **7. CONCLUSIONES**

Este estudio demostró que el CACCN se puede utilizar de manera efectiva como un adsorbente para la eliminación de los iones Cr (VI) de sus aguas residuales, el que generó un mayor porcentaje de remoción en todos los ensayos al final de las 6 h siendo este de 89,89 % para un pH 1 y concentración de 98 mg/L, de 70,81 % para un pH 8 y concentración de 243 mg/L, 65,57 % para un pH 1 y concentración de 236 mg/L y 78,048 % para un pH 8 y concentración de 100 mg/L. Se demostró que realizar la activación al precursor nos genera mayor área superficial y si se le funcionaliza la CN generara un área superficial mayor.

Los datos de isotermas se encontraron bien representado por la isoterma de Freundlich.

El bajo costo, la capacidad de adsorción moderada y la generación del CACCN como adsorbente, ofrece una técnica prometedora para la limpieza de aguas residuales industriales.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Acuamanus. (2016). Aquamed Carbon Activado Granulado. 2018, from <http://www.acuamanus.com.ar/products/view/490-aquamed-carbon-activado-granulado.html>
- Acharya, J., Sahu, J. N., Sahoo, B. K., Mohanty, C. R., & Meikap, B. C. (2009). Removal of chromium(VI) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood activated with zinc chloride. *Chemical Engineering Journal*, 150(1), 25-39. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2008.11.035>
- Acheampong, M. A., Pakshirajan, K., Annachatre, A. P., & Lens, P. N. L. (2013). Removal of Cu(II) by biosorption onto coconut shell in fixed-bed column systems. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(3), 841-848. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.10.029>
- Adsorción. (2017a). from <http://quimica.laguia2000.com/conceptos-basicos/adsorcion#ixzz4rHP1Y100>
- Adsorción. (2017b). 2017, from <http://bibing.us.es/proyectos/abreproy/70358/fichero/CAPITULO2.pdf>
- Al-Othman, Z. A., Naushad, M., & Inamuddin. (2011). Organic-inorganic type composite cation exchanger poly-o-toluidine Zr(IV) tungstate: Preparation, physicochemical characterization and its analytical application in separation of heavy metals. *Chemical Engineering Journal*, 172(1), 369-375. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.06.018>
- Arulkumar, M., Thirumalai, K., Sathishkumar, P., & Palvannan, T. (2012). Rapid removal of chromium from aqueous solution using novel prawn shell activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 185-186, 178-186. doi: 10.1016/j.cej.2012.01.071
- Bachmann, R. T., Wiemken, D., Tengkiat, A. B., & Wilichowski, M. (2010). Feasibility study on the recovery of hexavalent chromium from a simulated electroplating effluent using Alamine 336 and refined palm oil. *Separation and Purification Technology*, 75(3), 303-309. doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.08.019>
- Cagnon, B., Py, X., Guillot, A., Stoeckli, F., & Chambat, G. (2009). Contributions of hemicellulose, cellulose and lignin to the mass and the porous properties of chars and steam activated carbons from various lignocellulosic precursors. *Bioresource Technology*, 100(1), 292-298.
- Carbón Activado. (2017). *Carbotecnia*. from <https://www.carbotecnia.info/encyclopedia/ques-el-carbon-activado/>
- Castañeda, B. M. (2016). *Obtención y caracterización de quitosano proveniente de quitina de cuatro especies de insectos y evaluación preliminar de su uso en remoción de cromo en agua*. (Thesis), Universidad de Pamplona, Pamplona, Colombia. (100383)
- Cronje, K. J., Chetty, K., Carsky, M., Sahu, J. N., & Meikap, B. C. (2011). Optimization of chromium(VI) sorption potential using developed activated carbon from sugarcane bagasse with chemical activation by zinc chloride. *Desalination*, 275(1), 276-284. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.019>
- da Silva Lacerda, V., Lopez-Sotelo, J. B., Correa-Guimaraes, A., Hernandez-Navarro, S., Sanchez-Bascones, M., Navas-Gracia, L. M., . . . Martin-Gil, J. (2015). Rhodamine B removal with activated carbons obtained from lignocellulosic waste. *J Environ Manage*, 155, 67-76. doi: 10.1016/j.jenvman.2015.03.007
- Deveci, H., & Kar, Y. (2013). Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by bio-chars obtained during biomass pyrolysis. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(1), 190-196. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.08.001>
- Ecuación de Langmuir. (2017). from <https://quimica.laguia2000.com/ecuaciones-quimicas/ecuacion-de-langmuir>

- Edebali, S., & Pehlivan, E. (2010). Evaluation of Amberlite IRA96 and Dowex 1×8 ion-exchange resins for the removal of Cr(VI) from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 161(1), 161-166. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.04.059>
- Elías Castells, X. (2017). *Reciclaje de Residuos Industriales: Aplicación a la Fabricación de Materiales para la Construcción* (S. A. Díaz de Santos Ed.).
- Fazlzadeh, M., Khosravi, R., & Zarei, A. (2017). Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using *Peganum harmala* seed extract, and loaded on *Peganum harmala* seed powdered activated carbon as new adsorbent for removal of Cr (VI) from aqueous solution. *Ecological Engineering*, 103, 180-190.
- Fenomeno de Superficies. 2017, from [http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Unidad3Adsorcion\\_19664.pdf](http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Unidad3Adsorcion_19664.pdf)
- Filtración. 2017, from <http://unomono.com/wessa/index.php/literatura/filtracion/item/34-el-dia-de-hoy>
- Fombuena, M., & Valentín, A. (2010). Manual del carbón activo. *Aguapedia. U. Sevilla*, 1-89.
- Ghosh, G., & Bhattacharya, P. K. (2006). Hexavalent chromium ion removal through micellar enhanced ultrafiltration. *Chemical Engineering Journal*, 119(1), 45-53. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.02.014>
- Gottipati, R., & Mishra, S. (2016). Preparation of microporous activated carbon from *Aegle Marmelos* fruit shell and its application in removal of chromium(VI) from aqueous phase. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 36, 355-363. doi: 10.1016/j.jiec.2016.03.005
- Gupta, V. K., Rastogi, A., & Nayak, A. (2010). Adsorption studies on the removal of hexavalent chromium from aqueous solution using a low cost fertilizer industry waste material. *Journal of Colloid and Interface Science*, 342(1), 135-141. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.09.065>
- Hokkanen, S., Repo, E., & Sillanpää, M. (2013). Removal of heavy metals from aqueous solutions by succinic anhydride modified mercerized nanocellulose. *Chemical Engineering Journal*, 223(Supplement C), 40-47. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.02.054>
- Izquierdo, J. F., Cunill, F., Tejero, J., Iborra, M., & Fité, C. (2004). *Cinética de las Reacciones Químicas* (1 ed.).
- Jaime, C. M. O. P.-R., Restrepo, H., Sánchez, E. A. R.-F. A., Mesa-Carlos, O. J. B. U., Peláez, A. R., Miguel, C. A. R. C.-N., & Herrera, R. I Pino pátula | Pino pátula.
- Jiang, W., Pelaez, M., Dionysiou, D. D., Entezari, M. H., Tsoutsou, D., & O'Shea, K. (2013). Chromium(VI) removal by maghemite nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, 222(Supplement C), 527-533. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.02.049>
- jl. (2016). Desodorización con carbón activo regenerable. 2017, from <http://www.alphachem.es/desodorizacion-con-carbon-activo-regenerable/>
- Karthikeyan, T., Rajgopal, S., & Miranda, L. R. (2005). Chromium(VI) adsorption from aqueous solution by *Hevea Brasilinesis* sawdust activated carbon. *J Hazard Mater*, 124(1-3), 192-199. doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.05.003
- Kumbasar, R. A. (2010). Extraction of cadmium from solutions containing various heavy metal ions by Amberlite LA-2. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 16(2), 207-213. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2009.08.002>
- Luna, D., González, A., Gordon, M., & Martín, N. (2007). Obtención de carbón activado a partir de la cáscara de coco. *ContactoS*, 64(10), 39-48.
- MADS, Republica de Colombia 66 (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible).
- Mohammadi, S. Z., Hamidian, H., & Moeinadini, Z. (2014). High surface area-activated carbon from *Glycyrrhiza glabra* residue by ZnCl<sub>2</sub> activation for removal of Pb(II) and Ni(II) from

- water samples. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(6), 4112-4118. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.01.009>
- Montes, D. d. Metodo simple para fabricar Carbon. from <http://www.fao.org/docrep/X5328S/X5328S11.htm>
- Nezamzadeh-Ejhieh, A., & Shahanshahi, M. (2013). Modification of clinoptilolite nano-particles with hexadecylpyridinium bromide surfactant as an active component of Cr(VI) selective electrode. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(6), 2026-2033. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.03.018>
- Nguyen, T. N., H; Guo, W; Zhang, J; Liang, S,; & Yue, Q. L., Q; Nguyen, T;. (2013). Applicability of agricultural waste and by-products for adsorptive removal of heavy metals from wastewater. *Bioresource Technology*, 148, 574-585.
- Ochoa, S. H. Adsorción. 2017, from <http://sgpwe.izt.uam.mx/files/users/uami/sho/Adsorción.pdf>
- Parra, A. Q., Castillo, C., & Gélvez, I. M. (2015). Potencial mutagénico y genotóxico de aguas residuales de la curtiembre Tasajero en la ciudad de Cúcuta, Norte de Santander, Colombia. *Revista UDCA Actualidad & Divulgación Científica*, 18(1).
- Perez Espinosa, A. Isoterma de Freundlich y Langmuir. 2017, from [http://www.academia.edu/11381852/Isoterma\\_de\\_Freundlich\\_y\\_Langmuir](http://www.academia.edu/11381852/Isoterma_de_Freundlich_y_Langmuir)
- Rai, M. K., Shahi, G., Meena, V., Meena, R., Chakraborty, S., Singh, R. S., & Rai, B. N. (2016). Removal of hexavalent chromium Cr (VI) using activated carbon prepared from mango kernel activated with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. *Resource-Efficient Technologies*, 2, S63-S70. doi: 10.1016/j.reffit.2016.11.011
- Ramos, R. (2017). *Importancia y Aplicaciones de la Adsorción en Fase Líquida*.
- Ren, X., Zhao, C., Du, S., Wang, T., Luan, Z., Wang, J., & Hou, D. (2010). Fabrication of asymmetric poly (m-phenylene isophthalamide) nanofiltration membrane for chromium(VI) removal. *Journal of Environmental Sciences*, 22(9), 1335-1341. doi: [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(09\)60259-X](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(09)60259-X)
- Rincón, R., & Marisol, J. (2010). *Estudio del proceso de biosorción de colorantes sobre borra (cuncho) de café*. Universidad Nacional de Colombia.
- Sahinkaya, E., Altun, M., Bektas, S., & Komnitsas, K. (2012). Bioreduction of Cr(VI) from acidic wastewaters in a sulfidogenic ABR. *Minerals Engineering*, 32(Supplement C), 38-44. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.03.014>
- Sakulthaew, C., Chokejaroenrat, C., Poapolathep, A., Satapanajaru, T., & Poapolathep, S. (2017). Hexavalent chromium adsorption from aqueous solution using carbon nano-onions (CNOs). *Chemosphere*, 184, 1168-1174. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.06.094>
- SDAB, Concentraciones de Referencia para los Vertimientos Industriales Realizados a la Red de Alcantarillado y de los Vertimientos Industriales y Domésticos Efectuados a Cuerpos de Agua de la Ciudad de Bogotá. Primer Informe. Secretaria Distrital de Ambiente Bogotá (SDAB), Centro de Investigaciones en Ingeniería Ambiental - CIIA Departamento de Ingeniería Civil y Ambiental Universidad de los Andes, Bogotá., Pub. L. No. Primer informe § Primer informe 166 (2010).
- Suksabye, P., & Thiravetyan, P. (2012). Cr(VI) adsorption from electroplating plating wastewater by chemically modified coir pith. *J Environ Manage*, 102(Supplement C), 1-8. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.10.020>
- Wu, L., Liao, L., Lv, G., Qin, F., He, Y., & Wang, X. (2013). Micro-electrolysis of Cr (VI) in the nanoscale zero-valent iron loaded activated carbon. *J Hazard Mater*, 254(Supplement C), 277-283. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.03.009>
- Yadav, A. K., Kumar, N., Sreekrishnan, T. R., Satya, S., & Bishnoi, N. R. (2010). Removal of chromium and nickel from aqueous solution in constructed wetland: Mass balance,

- adsorption–desorption and FTIR study. *Chemical Engineering Journal*, 160(1), 122-128. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.03.019>
- Yang, J., Yu, M., & Chen, W. (2015). Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by activated carbon prepared from longan seed: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21(Supplement C), 414-422. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.02.054>
- Yang, J., Yu, M., & Qiu, T. (2014). Adsorption thermodynamics and kinetics of Cr(VI) on KIP210 resin. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(2), 480-486. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.05.005>
- Yue, Z., Bender, S. E., Wang, J., & Economy, J. (2009). Removal of chromium Cr(VI) by low-cost chemically activated carbon materials from water. *J Hazard Mater*, 166(1), 74-78. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.125>
- Zhao, N., Wei, N., Li, J., Qiao, Z., Cui, J., & He, F. (2005). Surface properties of chemically modified activated carbons for adsorption rate of Cr (VI). *Chemical Engineering Journal*, 115(1), 133-138. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2005.09.017>